Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale,, n. 290 del 13 dicembre 1994 - Serie generale

Spedizione in abbonamento postale (50%) - Roma

PARTE PRIMA — Roma - Martedì, 13 dicembre 1994 — SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI NON FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI - VIA ARENULA 70 - 00100 ROMA
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 85081

N. 159

MINISTERO DELL'AMBIENTE

DECRETO MINISTERIALE 25 novembre 1994.

Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinamenti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994.

SOMMARIO

MINISTERO DELL'AMBIENTE

DECRETI, DELIBERE E ORDINANZE MINISTERIALI

MINISTERO DELL'AMBIENTE

DECRETO 25 novembre 1994.

Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinamenti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994.

IL MINISTRO DELL'AMBIENTE

DI CONCERTO CON

IL MINISTRO DELLA SANITÀ

Vista la legge 349/86, art. 2, comma 14, circa la competenze del Ministero dell'ambiente e del Ministero della sanità in merito alla determinazione dei limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e dei limiti massimi di esposizione agli inquinanti;

Visti il decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri n. 30 del 28 marzo 1988 in merito agli standard di qualità dell'aria e il decreto del Presidente della Repubblica n. 203/88 in merito ai valori limite ed i valori guida per gli inquinanti dell'aria in ambiente esterno ed i relativi metodi di campionamento, analisi e valutazione;

Visto il proprio decreto del 20 maggio 1991 in merito allo sviluppo dei sistemi di conoscenza dello stato e della dinamica dell'inquinamento atmosferico;

Visto il proprio decreto del 6 maggio 1992 recante disposizioni in merito alla istituzione del Sistema nazionale di controllo ed assicurazione di qualità dei dati di inquinamento atmosferico, articolato ai livelli nazionale, regionale e locale;

Visto il proprio decreto del 15 aprile 1994 recante disposizioni in merito alla necessità di sviluppare sistemi di rilevamento di inquinanti non oggetto di precedente normativa ma ritenuti importanti ai fini dell'impatto sanitario e ambientale;

Visto il parere della Commissione tecnico scientifica per i sistemi di rilevamento dei dati della qualità dell'aria ex art. 6 del decreto ministeriale del 20 maggio 1991 «Criteri per la raccolta dei dati» e le proposte avanzate dal Consiglio nazionale delle ricerche, dall'Istituto superiore di sanità, dall'Istituto superiore per la prevenzione e la sicurezza nel lavoro in merito ai sistemi di misura e valutazione di benzene, idrocarburi policiclici aromatici, e frazione respirabile delle particelle sospese;

Considerata la opportunità di adeguare i sistemi e le procedure di rilevamento dei dati di qualità dell'aria all'orientamento consolidato in ambito comunitario;

Considerata la opportunità di aggiornare i valori di attenzione e di allarme di anidride solforosa e delle particelle sospese totali, e di apportare alcune modifiche al testo del decreto ministeriale del 15 aprile 1994;

Considerata la necessità di dare attuazione ai decreti citati e di avviare la realizzazione di campagne a carattere conoscitivo e sperimentale al fine di avere un quadro dei livelli di inquinamento riscontrabili nelle aree urbane italiane, sia su base annua che su base giornaliera, mediante misure confrontabili per metodologia di misura;

Considerata la necessità di acquisire il maggior numero di dati sulle concentrazioni della frazione respirabile delle particelle sospese (PM10), del benzene e degli idrocarburi policiclici aromatici al fine di conoscere le caratteristiche delle distribuzioni spaziali e temporali di tali sostanze nonchè le caratteristiche dei fenomeni di rilascio e di diffusione, soprattutto nelle aree urbane, con l'obiettivo di definire le strategie di prevenzione per questi tipi di inquinamento;

Considerata la necessità di definire i metodi di riferimento ed i criteri di equivalenza omogenei sul territorio nazionale;

Considerata la opportunità di avviare le campagne di misura per gli inquinanti non oggetto di precedente normativa nelle aree a maggior rischio di inquinamento anche al fine di verificare la applicabilità sul campo dei metodi;

Decreta:

Art. 1.

Misura delle concentrazioni di ossidi di zolfo e di particelle

La tabella 1 dell'allegato I del decreto ministeriale del 15 aprile 1994 è modificata come nell'allegato I del presente decreto.

Art. 2.

Misura delle concentrazioni di inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994

Conformemente a quanto prescritto dal decreto ministeriale del 20.5.1991 sui criteri per la raccolta dei dati di qualità dell'aria e dal decreto ministeriale del 15 aprile 1994, le autorità competenti delle aree urbane a maggior rischio di inquinamento da benzene, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e frazione respirabile delle particelle sospese (PM10), devono predisporre sistemi permanenti di monitoraggio delle concentrazioni di tali sostanze entro e non oltre il 30 settembre 1995, con priorità nelle città indicate nell'allegato III.

Art. 3.

Misura delle concentrazioni della frazione delle particelle sospese PM10

1. Ai fini della individuazione delle sorgenti emissive e della valutazione della esposizione, la misura della concentrazione del materiale particolato sospeso PM10 è data dal valore della massa di particelle sospese in atmosfera con diametro aerodinamico inferiore a 10 micron (10*-6 m) per metro cubo di aria, rilevata nell'intervallo di 24 ore.

2. Ai fini della valutazione del valore medio annuale delle concentrazioni di PM10, le misure devono essere effettuate, in modo discontinuo, per almeno 15 giorni ogni mese.

3. Il metodo di misura del PM10 è il metodo gravimetrico; le caratteristiche del metodo di campionamento e misura sono indicate nell'allegato V.

4. I metodi di campionamento e misura utilizzati nelle reti di monitoraggio, sia automatici che manuali, devono essere dotati di certificazione di equivalenza.

5. In fase di prima applicazione, possono essere utilizzati metodi di campionamento e misura dotati di una certificazione o di una verifica delle caratteristiche da parte di un ente qualificato, anche straniero.

L'apparecchiatura di campionamento del PM10 deve essere certificata come insieme aggregato dei suoi componenti.

6. In fase di prima applicazione, le misurazioni sistematiche di PM10 devono essere effettuate almeno in una stazione per ciascun gruppo di tipo A, B e C.

Nelle stazioni di tipo A devono essere effettuate le misure delle grandezze meteorologiche. Devono essere raccolte inoltre informazioni sullo spessore dello strato di rimescolamento e sulla stabilità atmosferica relativamente all'area urbana interessata.

Art. 4.

Obiettivo di qualità dell'aria per la frazione delle particelle sospese PM10

1. Gli obiettivi di qualità su base annuale delle concentrazioni di PM10 sono fissati con riferimento all'1 gennaio 1996 e all'1 gennaio 1999, come indicato nell'allegato IV.

2. Il valore annuale, ai fini del confronto con l'obiettivo di qualità, è dato dalla media mobile dei valori giornalieri registrati.

Art. 5.

Misura delle concentrazioni di benzene in atmosfera

1. Ai fini della individuazione delle sorgenti emissive e della valutazione della esposizione la misura del contenuto di benzene in atmosfera è data dal valore della concentrazione media almeno su base oraria. Il valore giornaliero è dato dalla media dei valori orari.

2. Ai fini della valutazione del valore medio annuale delle concentrazioni di benzene, le misure devono essere effettuate, in modo discontinuo, per almeno 15 giorni ogni mese.

3. Il metodo di riferimento per la misura del benzene è il metodo basato sulla gascromatografia selettiva, con le caratteristiche indicate all'allegato VI.

4. I metodi di campionamento e misura utilizzati nelle reti di monitoraggio, sia automatici che manuali, devono essere dotati di certificazione di equivalenza.

5. In fase di prima applicazione, possono essere utilizzati metodi di campionamenti e misura dotati di una certificazione o di una verifica delle caratteristiche da parte di un ente qualificato, anche straniero.

6. In fase di prima applicazione, le misurazioni sistematiche di benzene devono essere effettuate almeno in una stazione per ciascun gruppo di tipo A, B e C.

Nelle stazioni di tipo A devono essere effettuate le misure delle grandezze meteorologiche. Devono essere raccolte inoltre informazioni sullo spessore dello strato di rimescolamento e sulla stabilità atmosferica relativamente all'area urbana interessata.

Art. 6.

Obiettivi di qualità dell'aria per il benzene

1. Gli obiettivi di qualità dell'aria su base annuale delle concentrazioni di benzene sono fissati con riferimento al 1° gennaio 1996 e al 1° gennaio 1999 come nell'allegato IV.

2. Il valore annuale, ai fini del confronto con gli obiettivi di qualità, è dato dalla media mobile dei valori giornalieri registrati.

Art. 7.

Misura delle concentrazioni di idrocarburi policiclici aromatici in atmosfera

1. Ai fini della individuazione delle sorgenti emissive e della valutazione della esposizione, la misura del contenuto degli IPA in atmosfera è data dal valore della concentrazione misurata sulla base di 24 ore.

2. Ai fini della valutazione del valore medio annuale delle concentrazioni di IPA le misure devono essere effettuate, in modo discontinuo, per almeno 15 giorni ogni mese.

3. Il metodo di riferimento per la misura degli IPA è il metodo sulla gascromatografia con colonna capillare e rivelatore a ionizzazione di fiamma, con le caratteristiche indicata all'allegato VII.

4. I metodi di campionamento e misura utilizzati nelle reti di monitoraggio, sia automatici che manuali, devono essere dotati di certificazione di equivalenza.

5. In fase di prima applicazione e comunque non oltre il 30 settembre 1995, possono essere utilizzati metodi di campionamento e misura dotati di una certificazione o di una verifica delle caratteristiche da parte di un ente qualificato, anche straniero.

6. In fase di prima applicazione, le misurazioni sistematiche degli IPA devono essere effettuate almeno in una stazione per ciascun gruppo di tipo A, B e C.

Nelle stazioni di tipo A devono essere effettuate le misure delle grandezze meteorologiche. Devono essere raccolte inoltre informazioni sullo spessore dello strato di rimescolamento e sulla stabilità atmosferica relativamente all'area urbana interessata.

Art. 8.

Obiettivi di qualità dell'aria per gli IPA

1. Gli obiettivi di qualità dell'aria su base annua delle concentrazioni di IPA fanno riferimento alle concentrazioni di benzo(a)pirene e sono fissati con riferimento al 1° gennaio 1996 e al 1° gennaio 1999 come indicato nell'allegato IV.

2. Il valore annuale, ai fini del confronto con gli obiettivi di qualità, è dato dalla media mobile dei valori giornalieri registrati.

Art. 9.

Campagne di misura

Ai fini della migliore conoscenza della distribuzione spaziale degli inquinanti e dei processi di diffusione possono essere eseguite campagne di misura ad hoc con metodi e tipi di strumenti diversi da quelli indicati nel presente decreto. Tali campagne tuttavia sono complementari e integrative dei sistemi di misura indicati.

Art. 10.

Garanzia di qualità dei dati

Gli organi tecnici e i laboratori regionali e provinciali preposti al controllo e all'assicurazione di qualità dei dati devono garantire l'applicazione delle procedure per il corretto funzionamento degli strumenti di misura del PM10, del benzene e degli IPA e la garanzia di qualità dei dati.

Art. 11.

Trasmissione dei dati

I protocolli di misura adottati secondo quanto previsto dagli articoli 3, 5 e 7 e i risultati dei rilevamenti trimestrali devono essere trasmessi al Ministero dell'ambiente - Servizio IAR e al Ministero della sanità - D.G. servizi igiene pubblica.

Art. 12.

Programmi di intervento

Entro il 30 settembre 1995, sulla base dell'esame dei dati raccolti e delle indicazioni della Commissione istituita ai sensi del decreto ministeriale 20 maggio 1991, il Ministro dell'ambiente di concerto con il Ministro della sanità, provvede con decreto alla individuazione degli schemi dei programmi di intervento per la prevenzione e il controllo, anche nel breve termine, delle fonti inquinanti di benzene, idrocarburi policiclici aromatici, polveri respirabili (PM 10).

Art. 13.

Piani regionali e locali per la qualità dell'aria

Le valutazioni sullo stato degli inquinamenti causati da PM10, benzene e IPA — analisi delle cause e dei processi di diffusione, individuazione delle aree critiche — e le linee guida per gli interventi di prevenzione e gestione delle situazioni critiche devono essere inclusi nei Piani regionali e locali per la qualità dell'aria.

Art. 14.

Modifica al decreto ministeriale 15 aprile 1994

Il testo del decreto ministeriale del 15 aprile 1994, art. 4, c. 3, 2° periodo è così modificato:

«Nel caso di indisponibilità contemporanea di dati per ciascun inquinante da più di un terzo del totale delle stazioni istallate componenti la rete, l'organo tecnico competente valuta la possibilità della dichiarazione dello stato di attenzione o di allarme in base alla rappresentatività delle stazioni in funzione, ai particolari livelli di inquinamento registrati e alle generali condizioni meteorologiche».

Roma, 25 novembre 1994

Il Ministro della sanità
COSTA

Il Ministro dell'ambiente
MATTEOLI

ALLEGATO I

LIVELLI DI ATTENZIONE E DI ALLARME

TABELLA 1

INQUINANTE		LIVELLO DI ATTENZIONE	LIVELLO DI ALLARME
Biossido di zolfo (media giorn.)	(microg/m3)	125	250 (1)
Particelle sospese totali (media giorn.)	(microg/m3)	150(2)(3)	300(2)(3)
Biossido di azoto (media oraria)	(microg/m3)	200	400
Monossido di carbonio (media oraria)	(mg/m3)	15	30
Ozono (media oraria)	(microg/m3)	180 (4)	360 (4)

(1) Ai sensi del DPR 203/88 il limite di 250 microg/m3 non può essere superato per più del 2% delle misure valide su base annua e si devono prendere tutte le misure atte ad evitare il superamento di questo valore per più di 3 giorni consecutivi.

(2) I valori delle concentrazioni di particelle sospese totali, misurate in modo non automatico con metodo gravimetrico, concorrono alla determinazione degli stati di attenzione e di allarme e ai conseguenti provvedimenti da adottare, compatibilmente con i tempi necessari per il completamento delle operazioni di prelievo e di misurazione.

(3) Questi valori corrispondono ai valori fissati come standards di qualità nel DPCM 28.3.1983.

(4) Questi valori corrispondono rispettivamente alla soglia per l'informazione alla popolazione e alla soglia di allarme previste dalla direttiva 92/72/CEE sull'inquinamento dell'aria provocato dall'ozono.

ALLEGATO II

DEFINIZIONI

1. **Obiettivi di qualità:** individuano il valore medio annuale di riferimento da raggiungere e rispettare a partire da una determinata data.

2. **Metodo di riferimento:** il metodo di riferimento è una metodica già collaudata e che dà sufficienti garanzie di precisione e accuratezza ai fini degli obiettivi indicati dal decreto.
Qualora la metodica sia stata proposta a livello Comunitario, essa sarà accettata come metodo di riferimento.
L'Istituto Superiore di Sanità, l'Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lvoro, l'Istituto per l'Inquinamento Atmosferico del CNR, hanno il compito di fornire le raccomandazioni tecniche e tutte le informazioni utili alla buona realizzazione delle misure.
Agli Istituti è affidato anche il compito di collaborare alla progettazione e pianificazione delle attività di misurazione.

3. **Metodo equivalente:** il metodo equivalente è un metodo in grado di fornire la misura dell'inquinante considerato, confrontabile con il metodo di riferimento seguendo le norme di buona tecnica.

4. **Criterio di equivalenza** : insieme di procedure di misura, che comprendono l'elaborazione dei dati, in seguito ai quali è possibile assicurare che i risultati ottenuti dall'applicazione di un determinato metodo di misura siano confrontabili, entro scarti definiti, con quelli ottenibili utilizzando il metodo di riferimento per la misura dell'inquinante considerato.

ALLEGATO III

AREE URBANE

Le misurazioni prescritte nel presente decreto, hanno il duplice scopo di acquisire conoscenze in modo omogeneo e confrontabile e di ottenere gli elementi per mettere a punto una metodologia e una strategia di misura che possa essere estesa alle reti distribuite sul territorio nazionale.

A causa del carattere sperimentale e della complessità del prelievo e dell'analisi, è opportuno che in fase di prima applicazione esse vengano effettuate nelle aree urbane a maggiore concentrazione di traffico e di attività produttive.
A tale fine sono state individuate le aree urbane con una popolazione superiore a 150.000 abitanti:

TORINO
GENOVA
BRESCIA
MILANO
PADOVA
VENEZIA
VERONA
TRIESTE
BOLOGNA
PARMA
FIRENZE
LIVORNO
ROMA
NAPOLI
BARI
FOGGIA
TARANTO
REGGIO CALABRIA
CATANIA
MESSINA
PALERMO
SIRACUSA
CAGLIARI

ALLEGATO IV

OBIETTIVI DI QUALITA' PER IL PM10, IL BENZENE, GLI I P A CON RIFERIMENTO AL BENZO(A)PIRENE

	PM10	BENZENE	BENZO(A)PIRENE
Dal 1. 1.1996 al 31.12.1998	60 microg/m3	15 microg/m3	2.5 ng/m3
Dal 1.1.1999	40 microg/m3	10 microg/m3	1 ng/m3

ALLEGATO V

METODO DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DEL MATERIALE PARTICOLATO COME PM_{10} NELL'ATMOSFERA

Definizioni

Diametro aerodinamico delle particelle: il diametro di una sfera di densita' di 1 g/cm^3 con la stessa velocita' terminale della particella sotto l'azione dalla forza di gravita' in aria calma, nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidita' relativa.

Frazione toracica: la frazione in massa delle particelle inalate che penetrano oltre la laringe, secondo la definizione riportata nella Norma Europea EN 481 e ISO/DIS 7708 rev.

Convenzione toracica: una specifica di riferimento per gli strumenti di campionamento quando la frazione di interesse e' quella toracica.

PM_{10}: ai fini del presente metodo, si intende il materiale particolato il cui diametro aerodinamico e' inferiore o uguale ad un valore nominale di 10 µm, prelevato con un campionatore la cui efficienza di campionamento, per le particelle di diametro pari a 10 µm, e' uguale al 50%.

Campionatore PM_{10}: uno strumento campionatore destinato a separare il PM_{10} da un campione di aria da cui questa frazione di materiale particellare e' veicolata.
Nota: La pompa necessaria al funzionamento dello strumento viene considerata parte dello stesso, ma puo' essere sostituita da una pompa diversa che abbia le stesse caratteristiche.

1.0 Campo di applicazione.

1.1 Il metodo misura la concentrazione in massa del materiale particolato con diametro aerodinamico inferiore od uguale a 10 µm (PM_{10}) nell'aria atmosferica su un periodo di 24 ore. La misura non è distruttiva e il campione può essere impiegato per successive determinazioni fisiche e chimiche.

Nota: il PM10 approssima in modo convenzionale la frazione toracica che puo' essere effettivamente campionata (rispettando la convenzione toracica), dal sistema di campionamento di cui al punto 6.1.

2.0 Principio del metodo.

2.1 Un campionatore d'aria aspira l'aria atmosferica a flusso costante attraverso un sistema di ingresso dell'aria di geometria particolare in cui il materiale particolato sospeso viene separato inerzialmente in uno o piu frazioni dimensionali entro l'intervallo dimensionale del PM_{10}. Ciascuna frazione dimensionale compresa nell'intervallo dimensionale del PM_{10} viene quindi raccolta su filtri separati durante il periodo di campionamento stabilito.

2.2 Ciascun filtro (dopo condizionamento dell'umidità) viene pesato, prima e dopo il campionamento,così da determinare, per differenza, la massa del PM_{10} raccolto. Il volume totale di aria campionata, riportato alle condizioni di riferimento prescritte (vedi 10.1), viene calcolato in base alla misura della portata e il tempo di campionamento. La concentrazione in massa di PM_{10} nell'aria atmosferica si calcola dividendo la massa totale delle particelle raccolte nell'intervallo dimensionale del PM_{10} per il volume di aria campionato e si esprime in microgrammi per metro cubo standard (µg/std m^3). Per campioni di PM_{10} raccolti a temperature e pressioni notevolmente diverse dalle condizioni di riferimento, le concentrazioni riportate a queste condizioni talvolta differiscono in modo sostanziale dalle concentrazioni effettive (in microgrammi per effettivo metro cubo), specialmente ad elevate altitudini. Sebbene non richiesta, la con-

centrazione di PM_{10} effettiva può essere calcolata dalla concentrazione corretta, usando la temperatura media e la pressione barometrica media del periodo di campionamento.

3.0 Intervallo di misura.

3.1 Il limite inferiore dell'intervallo di concentrazioni in massa è determinato dalla ripetibilità dei pesi della tara dei filtri, assumendo per il campionatore il volume di aria nominale.

Per quei campionatori che posseggono un sistema automatico per il cambiamento del filtro, può non esserci un limite superiore. Per quei campionatori che non posseggono un sistema automatico di cambiamento del filtro, il limite superiore è dato dalla massa di materiale raccoltosi sul filtro oltre il quale il campionatore non è più in grado di mantenere la portata operativa entro i limiti imposti dalle specifiche per l'eccessiva caduta di pressione dovuta al sovraccarico del filtro. Questo limite superiore non puo essere definito con precisione in quanto e una funzione complessa della distribuzione granulometrica ambientale e del tipo delle particelle, dell'umidità, del tipo di filtro, e forse altri fattori. Ciononostante tutti i campionatori dovrebbero essere in grado di misurare concentrazioni in massa di PM_{10} nelle 24 ore di almeno 300 µg/std m^3 mantenedo i valori della portata operativa entro i limiti specificati dal costruttore.

4.0 Precisione.

4.1 La precisione dei campionatori di PM_{10} deve essere $\leq$ 10 %.

5.0 Potenziali fonti di errore.

5.1 *Particelle volatili.* Le particelle volatili raccolte sui filtri spesso vanno perdute durante il trasporto e/o il magazzinaggio dei filtri prima della pesata dopo campionamento. Sebbene il trasporto o il magazzinaggio dei filtri e talvolta inevitabile, i filtri dovrebbero essere ripesati prima possibile per minimizzare queste perdite.

5.2 *Interferenze e artefatti*. La ritenzione di specie gassose sui filtri puo portare ad errori positivi nella misura della concentrazione di PM_{10} Tali errori comprendono la ritenzione del biossido di zolfo e dell'acido nitrico. Ci si riferisce alla ritenzione del biossido di zolfo sui filtri con conseguente ossidazione a solfato con il termine di formazione di solfato di reazione, un fenomeno che aumenta con l'aumentare dell'alcalinità del filtro. Con l'uso di filtri che rispondono alle specifiche per l'alcalinità riportate nella sezione 6.2.4 si dovrebbe riscontrare una formazione di solfato di reazione nulla o scarsa. La formazione di nitrato di reazione, dovuto soprattutto alla ritenzione di acido nitrico, può verificarsi, in modo piu o meno accentuato, con diversi tipi di filtri, compresi i filtri di fibra divetro, quelli di esteri di cellulosa e con parecchi filri di fibra di quarzo. Possono anche verificarsi perdite di nitrati, effettivamente presenti nel particolato atmosferico, per dissociazione o per reazione chimica, durante o dopo il campionamento. Questo fenomeno e stato osservato con filtri di teflon e supposto per i filtri di fibra di quarzo. L'entità dell'errore nelle misure di concentrazione del PM_{10} dovuto al nitrato di reazione varia con il punto di campionamento e con la temperatura ambiente; comunque, per la maggior parte dei punti di prelievo, ci si aspetta che questo errore sia piccolo.

5.3 *Umidità* Gli effetti dell'umidità ambientale sul campione sono inevitabili. La procedura di condizionamento dei filtri riportata nella sezione 8.0 si propone di minimizzare gli effeti dell'umidità sul mezzo filtrante.

5.4 *Manipolazione del filtro*. E' necessario maneggiare con cura i filtri durante le operazioni di pesata prima e dopo il campionamento al fine di evitare errori dovuti al danneggiamento del filtro o a perdite, per asportazione dai filtri, del particolato raccolto. L'uso di cartucce o cassette filtranti puo ridurre l'entità di questi errori. I filtri inoltre devono essere conformi alle specifiche di integrità riportate al punto 6.2.3.

5.5 *Variazione della portata*. Variazioni della portata di esercizio del campionatore possono alterare le caratteristiche dimensionali delle paricelle selezionate dal sistema di ingresso dell'aria del campionatore. L'entità di questo errore dipen-

derà dal grado di suscettibilità del sistema di ingresso dell'aria alle variazioni di portata e dalla distribuzione delle particelle nell'atmosfera durante il periodo di campionamento. L'uso di un dispositivo per regolare la portata (sezione 6.1.3) è necessario per minimizzare questo errore.

5.6 *Determinazione del volume d'aria.* Un'errata misura del volume di aria può derivare da errori commessi nella misura della portata o del tempo di campionamento. Gli errori nella determinazione della portata possono essere minimizzati usando il flussimetro, e per minimizzare gli errori nella misura del tempo di campionamento è necessario servirsi di un misuratore del tempo trascorso (sezione 6.1.5).

6.0 Strumentazione.

6.1 Campionatore di PM_{10}.

6.1.1 Il campionatore deve essere progettato in modo tale da

a. Aspirare il campione d'aria attraverso il sistema di ingresso dell'aria del campionatore e attraverso il filtro di raccolta del materiale particolato con velocità uniforme.

b. Mantenere e fissare il filtro in posizione orizzontale così che campione d'aria sia aspirato verso il basso attraverso il filtro.

c. Permettere che il filtro sia inserito e tolto comodamente.

d. Proteggere il filtro ed il campionatore dalle precipitazioni ed impedire che vengano che vengano campionati insetti ed altri detriti.

e. Minimizzare le perdite d'aria che porterebbero ad una errata misura del volume d'aria che passa attraverso il filtro.

f. Scaricare l'aria aspirata ad una distanza dal sistema di ingresso dell'aria del campionatore sufficiente a minimizzare il campionamento dell'aria emessa.

g. Minimizzare la raccolta della polvere dalla superficie del sostegno.

6.1.2 Il campionatore deve avere un sistema di ingresso del campione d'aria tale che, operando entro un determinato intervallo di portate, sia in grado di discriminare il materiale particolato nell' intervallo dimensionale del PM_{10} conformandosi a tutte le specifiche di corretta funzionalità previste a

tale scopo nelle fasi di progettazione e realizzazione. Il sistema di ingresso dell'aria del campionatore non deve mostrare sensibile dipendenza dalla direzione del vento. Quest' ultimo requisito puo in genere essere ottenuto adottando una forma per il sistema di ingresso dell'aria che sia circolarmente simmetrica attorno a un asse verticale.

6.1.3 Il campionatore deve avere un dispositivo per il controllo della portata in grado di mantenere la portata di esercizio del campionatore entro i limiti di portata specificati per il sistema di ingresso dell'aria del campionatore durante le normali variazioni di voltaggio della linea elettrica e le cadute di pressione del filtro.

6.1.4 Il campionatore deve essere dotato di uno strumento per la misura della portata totale durante il periodo di campionamento. Un registratore in continuo della portata è consigliato ma non necessario. Il misuratore della portata deve essere accurato entro il ± 2 % .

6.1.5 Si deve impiegare un congegno ad orologeria in grado di far partire e di fermare il campionatore al fine di ottenere un periodo di raccolta del campione di 24 ±1 hr (1440 ± 60 min). La misura del tempo di campionamento deve essere eseguita con una accuratezza di ±15 minuti. Il congegno ad orologeria e facoltativo per i campionatori che registrano in continuo la portata, purché la misura del tempo di campionamento ottenuta con il registratore sia conforme alla specifica di un'accuratezza di ± 15 minuti.

6.1.6 Il campionatore deve essere dotato di un manuale che comprenda istruzioni dettagliate sulla calibrazione, il funzionamento e la manutenzione del campionatore.

6.2 Filtri.

6.2.1 *Mezzo filtrante.* Non esiste in commercio un mezzo filtrante che sia ideale sotto ogni punto di vista per tutti i campionatori. Sono gli scopi che gli utenti intendono raggiungere con il campionamento a determinare l'importanza relativa delle varie caratteristiche dei filtri (ad es. il costo, la facilità di manipolazione, le caratteristiche chimiche e fisiche, ecc.) e quindi a determinare la scelta fra i filtri accettabili. Inoltre certi tipi di filtri possono dimostrarsi non idonei ad essere utilizzati con alcuni campionatori, specialmente in

condizioni di carico gravose (elevate concentrazioni di massa), a causa dell'alta resistenza al passaggio dell'aria o del suo rapido aumento, che oltrepasserebbero le possibilità del regolatore di portata del campionatore. Comunque quei campionatori dotati di un meccanismo di sostituzione automatica dei filtri permettono l'uso di questi tipi di filtri. Le specifiche sotto riportate sono i requisiti minimi per assicurare l'accettabilità dei mezzi filtranti per la misura delle concentrazioni di massa del PM_{10}.

6.2.2 *Efficienza di campionamento.* ≥ 99%, misurata secondo il metodo DOP(*) con particelle da 0,3 µm alla velocità superficiale di esercizio del campionatore.

(*) Vedi metodo ASTM-2986.

6.2.3 *Bianchi di campo* (in ± µg/m^3, assumendo il volume di aria campionato dal campionatore in 24 ore nominali). Il valore del bianco di campo viene espresso come concentrazione equivalente di PM_{10} corrispondente alla differenza media fra i pesi iniziali e finali di un campione casuale di filtri di prova che siano stati pesati e manipolati nelle condizioni di campionamento effettive o simulate, ma senza aver fatto passare attraverso questi nessun campione d'aria (bianco del filtro). La procedura della prova deve comprendere almeno il condizionamento e la pesata iniziale, l'inserimento in un campionatore fermo, la rimozione da questo e il condizionamento e la pesata finale.

6.2.4 *Alcalinità.* < 25 microequivalenti/grammo di filtro.

6.3 *Portata Standard di trasferimento.* La portata standard di trasferimento deve essere adeguata alla portatata di funzionamento del campionatore e deve essere tarata contro un flusso primario o un volume standard. Lo strumento tarato alla portata standard di trasferimento deve essere in grado di misurare la portata di funzionamento del campionatore con un'accuratezza del ±2 %.

6.4 Ambiente di condizionamento dei filtri.

6.4.1 Intervallo di temperatura: da 15 a 30 °C.

6.4.2 Regolazione della temperatura: ± 3 °C.

6.4.3 Intervallo di umidità: dal 20 % al 45 % RH.

6.4.4 Regolazione dell'umidità: ± 5% RH.

6.5 *Bilancia analitica.* La bilancia analitica deve essere idonea a pesare i filtri del tipo e delle

dimensioni richiesti dal campionatore. La portata e la sensibilità necessarie dipenderanno dalla massa (tara) del filtro e dalla massa su essi depositata. In particolare, con campionatori ad alto volume (portate > 0,5 m^3/min) occorre una bilancia analitica con una sensibilità di 0,1 mg. Con i campionatori a più basso volume (portate < 0,5 m^3/min) sarà necessaria una bilancia con sensibilità maggiore.

7.0 Taratura.

7.1 Requisiti Generali.

7.1.1 La calibrazione del misuratore di portata del campionatore è necessaria per poter ricondurre le successive misure di portata ad uno standard primario. Per tarare o verificare l'accuratezza del misuratore di portata del campionatore dovrebbe essere utilizzata una portata standard di trasferimento tarata contro un flusso o un volume standard primario.

7.1.2 La selezione dimensionale mediante separatore inerziale richiede che nel sistema di ingresso dell'aria del campionatore siano mantenute determinate velocità dell'aria. Perciò, la portata dell'aria attraverso l'ingresso del campionatore deve essere mantenuta durante tutto il periodo del campionamento entro l' intervallo di portate stabilito dal costruttore. Le portate caratteristiche dell'apparecchio sono date come portate volumetriche effettive misurate alle condizioni di temperatura e pressione al momento del campionamento (Q_a). All'opposto, le concentrazioni in massa di PM_{10} sono calcolate riportandole alle condizioni di riferimento di temperatura e pressione(Q_{std}).

7.2 Procedura per la Taratura della Portata.

7.2.1 I campionatori di PM_{10} impiegano vari tipi di regolatori di portata e vari dispositivi di misura della portata. Le procedure specifiche utilizzate per la taratura o la verifica della portata variano a seconda del tipo di regolatore di portata o dell'indicatore della portata usato. In genere si raccomanda la taratura in termini di portata volumetrica effettiva(Q_a), ma possono essere usate altre misure di portata purché rispondano ai requisiti della sezione 7.1. La procedura generale ivi ri-

portata e basata su unità di misura di portata volumetrica effettiva (Q_a) e serve ad illustrare le fasi necessarie per la taratura del campionatore di PM_{10}. Consultare il manuale di istruzioni del costruttore del campionatore.

7.2.2 Tarare lo strumento per la portata di trasferimento standard contro un flusso o volume primario standard. Stabilire una correlazione di taratura (p.e. un'equazione o una famiglia di curve) tale che la corrispondenza con lo standard primario abbia un'accuratezza che non vada oltre il 2 % entro l'intero intervallo di variazione atteso delle condizioni ambientali (cioè della temperatura e pressione) alle quali sara usato lo standard di trasferimento. Ritarare periodicamente lo strumento usato come standard di trasferimento.

7.2.3 Seguendo le istruzioni del manuale del costruttore del campionatore, togliere la testa di entrata d'aria del campionatore e connettere al campionatore stesso lo strumento tarato alla portata standard di trasferimento, in modo tale che lo standard di di trasferimento misuri accuratamente la portata del campionatore. Accertarsi che ci sia perfetta tenuta tra lo strumento usato come standard di trasferimento ed il campionatore.

7.2.4 Scegliere un minimo di tre valori di portata (m^3/min effettivi) che si possono ottenere aggiustando opportunamente la portata del campionatore, distribuiti su tutto l'intervallo accettabile di portate specificate per quella testa di ingresso dell'aria (vedi 6.1.2). Seguendo il manuale d'istruzioni del campionatore ottenere o verificare la correlazione tra la portata (m^3/min effettivi), come indicata dallo standard di trasferimento, e la risposta dell'indicatore di portata del campionatore. Registrare la temperatura ambiente e la pressione barometrica. Alcuni strumenti di misura della portata possono richiedere la correzione delle successive letture dell'indicatore di portata per i valori di temperatura e pressione. Quando tali correzioni sono necessarie e preferibile apportarle su base individuale o giornalmente. Tuttavia, per evitare le correzioni quotidiane possono essere introdotte nella taratura del campionatore temperature medie stagionali e medie della pressione barometrica relative al sito di campionamento. Per ulteriori informazioni consultare il manuale d'istruzioni del costruttore del campionatore.

7.2.5 Seguendo la calibrazione verificare che il campionatore funzioni alla sua portata caratteristica di costruzione (m^3/min effettivi) con un filtro pulito inserito.

7.2.6 Riposizionare la testa di prelievo.

8.0 Procedura operativa.

8.1 Il campionatore deve operare conformemente alle specifiche fornite dal costruttore del campionatore nel manuale di istruzioni La procedura generale indicata in questo testo assume che la calibrazione della portata del campionatore sia basata sulla portata a condizioni ambientali (Q_a) e serve per illustrare le fasi coinvolte nel funzionamento di un campionatore PM_{10}.

8.2 Ispezionare ciascun filtro per verificare che non ci siano forature particelle estranee ed altre imperfezioni. Preparare un modulo informativo per ciascun filtro e contrassegnarlo con un numero di identificazione.

8.3 Equilibrare ciascun filtro nell'ambiente di condizionamento (vedi 6.4) per almeno 24 ore.

8.4 Dopo la fase di equilibrazione, pesare ciscun filtro e registrare il massa prima del campionamento assieme al numero di identificazione del filtro.

8.5 Inserire il filtro pesato nel campionatore seguendo le istruzioni fornite dal costruttore nel manuale.

8.6 Accendere il campionatore e attendere che si raggiungano condizioni di regime. Registrare la lettura dell'indicatore di portata,e se necessario, la temperatura e la pressione barometrica ambientali. Determinare la portata del campionatore (m^3/min effettivi) conformemente alle istruzioni fornite dal costruttore nel manuale di istruzioni.

NOTA.- Non e necessario misurare nel luogo di campionamento temperatura o pressione se l'indicatore di portata del campionatore non richiede correzioni per la temperatura e pressione oppure se la temperatura media stagionale e la pressione barometrica media del luogo di campionamento sono incorporate nella calibrazione del campionatore (vedi 7.2.4).Se fossero necessarie correzioni per la temperatura individuale o giornaliera e per la pressione, esse possono essere ottenute con misure locali o da una stazione meteorologica vicina. La pressione barometrica ottenuta dagli aeroporti deve essere la pres-

sione della stazione e non quella corretta al livello del mare, ma potrebbe essere necessario una correzione determinata dalla differenza di altitudine tra il luogo di campionamento e l'aeroporto.

8.7 Se la portata risulta non compresa nell' intervallo di accettabilità specificato dal costruttore, controllare eventuali perdite e se necessario, aggiustare la portata al valore desiderato. Fermare il campionatore.

8.8 Impostare il temporizzatore sui tempi di inizio e fine desiderati. Impostare il tempo d' attesa rispetto allo zero o registrare il valore iniziale di partenza.

8.9 Registrare tutte le informazioni necessarie sul modulo informativo (località o numero di identificazione, data, numero del filtro, modello del campionatore e numero di serie).

8.10 Campionare per 24 ± 1 ore. Il campionamento deve essere di tipo sistematico, con frequenza costante distribuita nel corso dell'intero anno. Il numero minimo di campioni raccolti nel corso di un anno deve essere pari a circa 120.

8.11 Determinare e registrare la portata media(Q_a) in (m^3/min) per il periodo di campionamento conformemente con le istruzioni fornite dal costruttore nel manuale. Registrare la lettura del temporizzatore e, se necessario, la temperatura media ambientale e la pressione barometrica per il periodo di campionamento (vedi NOTA in 8.6).

8.12 Togliere con cautela il filtro dal campionatore, seguendo le istruzioni previste dal costruttore. Toccare esclusivamente i bordi piu esterni del filtro.

8.13 Riporre il filtro in un contenitore chiuso (ad es. capsula petri o contenitori analoghi).

8.14 Registrare ogni fattore sul modulo informativo, come condizioni meteorologiche, attività di costruzione, incendi, bufere ecc. che possano essere pertinenti alla misura.

8.15 Trasportare al piu presto il filtro di campionamento nell'ambiente destinato al condizionamento dei filtri per l'equilibrazione e la successiva misura gravimetrica.

8.16 Lasciare equilibrare il filtro di campionamento nell' ambiente di condizionamento per almeno 24 ore, nelle stesse condizioni di umidità e temperatura utilizzate per l' equilibrazione del filtro prima del campionamento (vedi 8.3).

8.17 Immediatamente dopo l' equilibrazione, pesare il filtro e registrare la massa dopo il campionamento ed il numero di identificazione del filtro.

9.0 Manutenzione del campionatore.

9.1 Il campionatore PM_{10} deve seguire rigorosamente la manutenzione conformemente alle procedure specificate nel manuale di istruzioni fornito dal costruttore.

10.0 Calcoli.

10.1 Calcolare la portata media sull' intero periodo di campionamento, introducendo le correzioni per le condizioni di riferimento (Q_{std}). Quando l' indicatore di portata del campionatore e calibrato in unità volumetriche effettive (Q_a), Q_{std} viene calcolato come segue:

$$Qstd = Qa * (\frac{Pm}{Tm})(\frac{Tstd}{Pstd})$$

dove:
Qstd = Portata media alle condizioni di riferimento, std m^3/min.
Q_a = Portata media alle condizioni ambientali del campionamento m^3/min.
Pm = pressione barometrica media durante il periodo di campionamento o pressione barometrica media nel luogo di campionamento, KPa o mm Hg.
Tm = Temperatura media ambientale durante il periodo di
campionamento temperatura media ambientale stagionale nel luogo del campionamento, °K.
Tstd = Temperatura standard definita come 296 °K.
Pstd = Pressione standard, definita come 101.3 Kpa (o 760 mmHg).

10.2 Calcolare il volume totale d'aria campionata nel modo seguente:

$$V_{std} = Q_{std} \quad t$$

Dove:
V_{std} = Volume totale d'aria campionata in unità di volume standard, std m^3
t = tempo di campionamento, min.

10.3 Calcolare la concentrazione di PM_{10} nel modo seguente:

$$PM_{10} = (W_f - W_i) \cdot 10^6/V_{std}$$

dove:

PM_{10} = Concentrazione in massa di PM_{10}, $\mu g/std\ m^3$;

W_f, W_i = massa finale ed iniziale del filtro di campionamento, g;

10^6 = fattore di conversione per passare da g a µg.

Nota: se viene raccolta dal campionatore più di una frazione nell' intervallo dimensionale del PM_{10}, per calcolare la concentrazione di massa del PM_{10} viene utilizzata la somma degli incrementi netti dei pesi di ciascun filtro di raccolta delle varie frazioni $[\Sigma (W_f - W_i)]$.

Raccomandazioni: Nella applicazione del presente metodo, finalizzato alla realizzazione delle campagne di rilevamento dei dati necessari alla conoscenza preliminare dei livelli di concentrazione del PM_{10}, si raccomanda che il campionatore, indicato al punto 6.1, sia corredato di idonea certificazione attestante una efficienza di campionamento del 50% per il materiale particolato avente diametro aerodinamico pari a 10 µm. In alternativa possono essere utilizzati anche altri campionatori dotati di sistemi non manuali per la determinazione della massa di polvere, purche' corredati di idonea certificazione attestante l'adeguatezza alla determinazione della frazione PM10.

ALLEGATO VI

Metodo di riferimento per la misura della concentrazione di benzene in atmosfera

0. Premessa

Il metodo qui descritto consente la misura della concentrazione media oraria del benzene in atmosfera .

Esso è applicabile nell'intervallo di concentrazioni 0.3-200ug/m3 ovvero 0.1-70 parti per miliardo in volume (ppbv).

1. Prelievo del campione

1.1. Contenitori di raccolta dell'aria campione

Per il prelievo dell'aria campione si usano contenitori ermetici (bombole o "canisters" con volume interno compreso tra 2 e 8 litri), fusi in un solo blocco e dotati di rubinetti apri/chiudi e valvole regolatrici di flusso.

Particolare cura va prestata alla scelta dei materiali e alla pulizia dei contenitori. Il recipiente deve essere in metallo con le superfici interne passivate e pulite elettricamente del tipo "SUMMA".

Precedentemente alla raccolta del campione, il canister è pulito con la seguente procedura: esso viene spurgato dell'aria residua producendo il vuoto per aspirazione in condizioni di blando riscaldamento (T=40°C); quindi vi si immette aria iperpura ulteriormente disidratata e pulita (per filtrazione attraverso un disseccante e setacci molecolari) e si produce ancora il vuoto; si lava nuovamente con aria iperpura e si opera definitivamente il vuoto.

1.2. Controllo del "bianco" del contenitore

Un'aliquota dell'aria di secondo lavaggio (vedi sopra) viene sottoposta ad analisi similmente ad un campione reale di aria secondo la procedura appresso descritta (paragrafi 2-7).
La concentrazione apparente di benzene che ne risulta costituisce il "bianco" del sistema di prelievo ed analisi e fornisce, per sottrazione del "bianco della trappola" (paragrafo 2), il "bianco del canister", che deve risultare inferiore a 0.2ug/m3.

Qualora il "bianco del canister" risulti superiore a 0.2ug/m3, questo è ulteriormente purificato e, se l'operazione non sortisce effetto apprezzabile, sostituito.

I contenitori ermetici sono custoditi in ambiente privo di sorgenti di benzene.

1.3. Sistema pneumatico

Per il prelievo dell'aria campione si utilizzano pompe da gas costruite o internamente rivestite di materiale inerte e prive di

spurgo di olio, accessoriate con regolatori-misuratori di flusso di massa e di pressione aventi l'accuratezza e precisione migliori possibili (e comunque superiore al 99%) negli intervalli di flusso operativi (50-300 mL/min.) e rubinetti apri/chiudi.

Il sistema pneumatico è in grado di operare a flusso costante (+-2%) compensando la progressiva impedenza offerta dal canister.

Prima del prelievo dell'aria campione, il sistema pneumatico è purificato facendo aspirare aria filtrata attraverso disidratante e setacci molecolari (100mL/min. per 3 min.).

1.4. Operazione di prelievo.

Il canister è collegato al sistema pneumatico immediatamente prima del prelievo.

Il prelievo dell'aria campione è protratto per l'intervallo temporale di un'ora.

Il flusso di aspirazione (100-300mL/min.) è prefissato in modo che la pressione finale risulti non inferiore a 2 atmosfere.

Operando come sopra descritto, il prelievo dell'aria campione dall'atmosfera risulta quantitativo al pari del recupero dal contenitore (>99%) e la stabilità del benzene in tali condizioni preverrà valutazioni errate per eccesso o per difetto, purchè l'analisi sia eseguita a breve distanza temporale dal prelievo e comunque entro non oltre 15 giorni.

Sulla linea di prelievo è posto, a monte del canister, un separatore per le polveri (filtro di PTFE o di fibra di quarzo, alloggiato in apposito contenitore), onde prevenire potenziali contaminazioni indotte dal contenuto organico di esse. E' da verificare la perfetta tenuta d'aria dei contenitori e delle linee di prelievo e di trasferimento.

Il volume di aria campione effettivamente prelevato, di molto superiore a quello necessario per l'analisi, permette di eseguire non meno di tre repliche, attraverso le quali si può valutare la ripetitività della misura. Inoltre esso consente, qualora il benzene risulti eccessivamente diluito, di ripeterne la determinazione usando volumi maggiori di aria campione.

La metodologia seguita e gli strumenti utilizzati sono applicabili senza modifiche anche ad atmosfere artificiali con contenuto di benzene certificato; consentono anche l'introduzione di un "riferimento interno".

2. Trasferimento dell'analita ad una cartuccia di arricchimento

L'aria campione è trasmessa allo strumento di separazione ed analisi, attraverso una cartuccia adsorbente degli idrocarburi.

2.1. Cartuccia di arricchimento del benzene

La cartuccia di arricchimento ("trappola") è costituita da un tubicino di vetro borosilicico (lunghezza 150mm, diametro esterno 6mm, diametro interno 3mm). Essa è parzialmente riempita con due carboni grafitati (1.5cm lineari di Carbopack tipo C, avente sviluppo superficiale di circa 10m2/g seguito da 7cm lineari di Carbopack tipo B avente sviluppo superficiale pari a 80m2/g, nel verso del trasferimento) separati e trattenuti nella cartuccia da piccoli batuffoli in lana di quarzo.

Il materiale adsorbente contenuto nella cartuccia assicura il completo recupero del benzene del campione d'aria ivi trasferito

dal canister nelle condizioni operative descritte (volume di ritenzione del benzene superiore a 10L) ed anche il suo rilascio nella fase successiva di desorbimento.

La cartuccia di arricchimento è sigillata con raccordi ciechi a vite e guarnizioni in PTFE e conservata in recipienti opachi a tenuta di aria contenenti carbone attivo.

2.2. Pulizia della cartuccia di adsorbimento

Prima del caricamento dell'aria campione, la cartuccia nuova o già utilizzata è sottoposta a desorbimento termico in flusso di elio iperpuro anidro (100mL/min. per 20min. a 300°C), al fine di eliminare i possibili composti organici volatili residui.

2.3. Caricamento della cartuccia con l'aria campione

Trasportato il contenitore dell'aria campione in laboratorio di analisi, una aliquota di essa (250mL) è trasferita attraverso un sistema controllore-misuratore di flusso di massa (mass flow controller), a flusso di aria costante per un tempo accuratamente misurato (50 mL/min. per 5 min.), alla cartuccia di arricchimento degli idrocarburi.

3. Introduzione di un "riferimento interno".

Ai fini sia della identificazione del benzene sia della sua valutazione quantitativa, è introdotta nell'aria campione una concentrazione nota di benzene perdeuterato (C6D6), scelto quale "sostanza di riferimento" interna (RI).

Allo scopo si utilizza un contenitore ermetico pressurizzato, contenente il R.I. (50 ug/m3 certificati per via gravimetrica) diluito con azoto iperpuro anidro.

Una aliquota di esso (50mL) è trasferita, attraverso un mass flow controller e una linea per gas inerte, opaca e a tenuta di aria, a flusso di gas costante per un tempo accuratamente misurato (50mL/min. per 1min.) alla medesima cartuccia di arricchimento in cui è stata trasferita l'aria campione.

4. Trasferimento dell'aria campione allo strumento analitico

Il trasferimento è eseguito in un apparato che mantiene in collegamento in linea di gas (elio) la trappola di arricchimento, la trappola fredda e il sistema di separazione e rivelazione del benzene.

L'operazione consta di due fasi: a) trasferimento del campione di aria arricchito di R.I. dalla trappola al criofocalizzatore; b) trasferimento dal criofocalizzatore alla colonna separativa.

4.1. Precondizionamento della cartuccia di arricchimento

Prima del desorbimento del benzene ivi contenuto, la cartuccia è alloggiata in un fornetto che assicuri l'effettivo e uniforme riscaldamento della stessa per tutta la sezione contenente i carboni grafitati e collegato in linea con il criofocalizzatore. La cartuccia viene purificata a temperatura ambiente dell'aria residua facendovi fluire elio iperpuro (10mL/min. per 2 min.) nello stesso verso rispetto al verso di caricamento dell'aria campione dal canister.

4.2. Criofocalizzatore ("trappola fredda")
Il criofocalizzatore è costituito da un capillare di materiale inerte (0.53mm di diametro interno) la cui superficie interna è ricoperta con un film di gomma siliconica chimicamente legata di tipo DB1 (1.2um di spessose di fase).
Esso è sempre collegato in linea con la colonna capillare separativa (vedi paragrafo 5), per la quale funge da "iniettore"; è costantemente attraversato dal gas di trasporto.
Prima del trasferimento del contenuto della cartuccia di arricchimento, il capillare viene raffreddato con azoto liquido a temperatura subambiente (-150°C); esso è mantenuto a -150°C fino a completo trasferimento del campione.

4.3 Desorbimento della cartuccia di arricchimento
Il trasferimento dell'aria campione al criofocalizzatore è realizzato per desorbimento di questa con l'alta temperatura.
La trappola è desorbita portando rapidamente la temperatura del fornetto (>100°C/min. fino a 250°C), sotto regime di flusso di elio (15mL/min. per 6min.) in controcorrente rispetto al verso di caricamento del benzene dal canister.

4.4. Trasferimento dal criofocalizzatore alla colonna di separazione ed analisi.
Terminata la focalizzazione dell'aria campione nel capillare raffreddato il benzene è termicamente desorbito e trasferito alla colonna capillare gascromatografica usata per la separazione e analisi, per mezzo del gas di trasporto (elio).
Per l'esecuzione del trasferimento alla colonna separativa il criofocalizzatore è portato in condizioni di flusso (1mL/min.) alla temperatura di 200°C ed ivi mantenuto per 2 min..
Contemporaneamente si dà inizio alla corsa cromatografica in gradiente di temperatura (vedi paragrafo 5.2).

5. Separazione gascromatografica.
La separazione del benzene è realizzata per gascromatografia in colonna capillare.
Quale gas di trasporto si usa elio iperpuro, ulteriormente filtrato attraverso essiccante (drierite) e setacci molecolari.
Numerose colonne gascromatografiche sono in grado di separare efficacemente il benzene dagli altri composti organici volatili presenti nell'atmosfera urbana.
Esse sono raggruppabili in due tipi: a) colonne capillari del tipo "Plot", la cui fase stazionaria è costituita da un film di allumina porosa drogata con sali (Al_2O_3/KCl, Al_2O_3/Na_2SO_4); b) colonne capillari ricoperte di siliconi polimeri chimicamente legati (tipo DB1, DB5, CPSil5, CPSil8, SP1, HP1, HP5, etc.).
Operativamente, è stato prescelto il secondo tipo di colonne capillari.

5.1 Colonna capillare di fase siliconica
Per la separazione del benzene dagli altri composti organici volatili si usa di una colonna capillare tipo DB1 (gomma di metilpolisilossano chimicamente legato) avente lunghezza di 60m, diamentro interno 0.32mm e spessore di film 0.33um.

5.2. Eluizione gascromatografica

L'eluizione del benzene nella colonna separativa è eseguita in gradiente di temperatura secondo il seguente programma:

a) temperatura iniziale 5°C, isoterma iniziale 3min.;
b) primo incremento termico +3°C/min. fino a 50°C;
c) secondo incremento termico +5°C/min. fino a 210°C;

la corsa cromatografica dura complessivamente 50min.; il benzene è eluito circa 10min. dopo l'inizio dell'analisi.

6. Rivelazione ed identificazione del benzene

Si usa il principio della spettometria di massa operante in rivelazione selettiva di ioni ("Selected Ion Monitoring - Mass Spectrometry" o SIM-MS).

La ionizzazione delle molecole si realizza per impatto con un fascio di elettroni a 70eV di energia.

Il filtro di massa fornisce una risoluzione pari ad una unità di massa a M/Z=400.

Per la rivelazione sono registrate le correnti ioniche corrispondenti agli ioni molecolari (rispettivamente M/Z=78 per il benzene, M/Z=84 per il C6D6). Il rivelatore fornisce un segnale proporzionale alla quantità di sostanza che lo attraversa ad ogni istante.

Le tracce delle correnti ioniche provenienti dal rivelatore di massa sono inviate ad un sistema di acquisizione ed elaborazione dati.

L'identificazione del benzene si attua confrontando i tempi di ritenzione cromatografica, assoluto (r.t.) e relativo (r.r.t.) rispetto al benzene perdeuterato, con atmosfere di riferimento contenenti benzene e R.I. diluiti con azoto puro anidro. Infatti, r.t. e r.r.t. sono costanti nelle condizioni operative prescelte, purchè rimanga costante l'umidità residua dell'aria campione.

7. Determinazione quantitativa

7.1. Curve di calibrazione. Metodo dello standard interno

La determinazione quantitativa è compiuta con il "metodo dello standard interno".

Il metodo si basa sulla determinazione del fattore di risposta relativo RRF del benzene (non normalizzato per la quantità) rispetto al benzene perdeuterato (vedi paragrafo 3), eseguita per diverse quantità di analita:

$$RRFi = 2.5 * Bi/D$$

Ove: RRFi = fattore di risposta RRF calcolato per la quantità i-esima di benzene (in ng);
Bi = Area del picco cromatografico relativo al benzene per la quantità i-esima, in unità arbitrarie;
D = Area del picco cromatografico relativo al benzene perdeuterato (quantità fissa di 2.5ng).

Attraverso la proporzionalità del RRF, è verificata la linearità di risposta dello strumento di misura verso la quantità di benzene, nell'intervallo operativo compreso tra 0.1X e 10X, ove X rappresenta la quantità di R.I.

7.2.- Calibrazione del rivelatore

7.2.1. Riferimento primario di benzene

Per la calibrazione del rivelatore si fa ricorso ad un "riferimento primario", costituito da un contenitore ermetico contenente benzene iperpuro in concentrazione certificata (50ug/m3), determinata con le migliori accuratezza e precisione possibili, diluito con azoto iperpuro ed anidro.

7.2.2. Esecuzione della calibrazione.

Aliquote differenti di "riferimento primario" sono inviate al criofocalizzatore attraverso un regolatore-misuratore di flusso di massa, con procedura simile a quella usata per i campioni di aria ambiente (vedi al par. 2). Si aggiunge ad ogni aliquota una quantità fissa di R.I., pari a quella aggiunta all' aria campione (vedi al par. 3). Per ogni prova si fa procedere la corsa gascromatografica e si registrano le risposte strumentali verso il benzene e il R.I., espresse in termini di "area di picco cromatografico". Da queste ultime si calcolano i RRFi.

7.2.3. Verifica della linearità del segnale del rivelatore.

Graficando i valori degli RRFi verso le corrispondenti quantità di benzene rivelate, si costruisce la "curva di taratura" e si definisce il campo di linearità strumentale, entro il quale occorre eseguire le determinazioni quantitative del benzene nell'aria campione.

Poichè nelle condizioni operative sopra descritte la quantità assoluta di R.I. rivelata è 2.5ng, la risposta dello strumento deve risultare lineare nell'intervallo 0.25-25ng di benzene.

7.3. Esecuzione delle misure su campioni di aria reali

Si sottopone ad analisi una prima aliquota di aria campione, di volume pari a 250mL.

Si ricava il valore di RRFx, ovvero il fattore di risposta del benzene nel campione rispetto al R.I. (C_6D_6).

Riportando il valore di RRFx nella curva di calibrazione, si ricava la quantità di benzene Qx.

Se la quantità di benzene effettivamente rivelata è compresa nell'intervallo tra 0.25ng e 25ng (equivalenti a concentrazioni in aria comprese tra 1 e 100ug/m3) la misura è considerata valida (Q1) e si calcola la concentrazione C1 di benzene attraverso la formula:

$$C1\ (ug/m3) = 1000 * Q1/250 * Tc/Ta * Pa/Pc$$

Ove:
- C1 = concentrazione media oraria di benzene (misura 1);
- Q1 = quantità assoluta di benzene misurata dal sistema analitico;
- Tc = Temperatura assoluta dell'aria (°K) all'atto del campionamento;
- Ta = Temperatura assoluta dell'aria (°K) all'atto del trasferimento dal canister alla cartuccia;
- Pa = Pressione atmosferica (in millibar) all'atto del campionamento,
- Pc = Pressione di trasferimento dell'aria campione dal canister alla cartuccia;

Ovvero, esprimendo la concentrazione in termini di parti per miliardo in volume (rapporto di mescolamento) "ppbv":

$$c1\ (ppbv) = C1 * 22.4/78.1 * Tc/273.2$$

Ove: 22.4 = Volume molare dei gas a 0°C;
78.1 = Peso molecoalre del benzene.

Qualora invece la quantità di benzene presente nel campione di aria soggetto ad analisi ricada al di fuori dell'intervallo sopra indicato, il risultato si considera semiquantitativo e non viene registrato: per ricavare la misura corretta della concentrazione, è necessario ripetere la prova aumentando o diminuendo proporzionalmente il volume di aria campione soggetto ad analisi.

L'operazione di misura del benzene è replicata non meno di tre volte su altrettante aliquote uguali di aria campione C2..Cn).
Si calcolano la concetrazione media e lo scarto di ogni misura dalla media (i):

$$C = (C1 + C2 + ... + Cn)/n$$

$$i = C - Ci$$

Lo scarto massimo non deve risultare superiore al 2%.

ALLEGATO VII

METODO DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA) IN ARIA

Scopo e campo di applicazione

Il metodo permette la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) con 4-6 anelli presenti nel particolato atmosferico. In particolare, permette di determinare i seguenti IPA presi in considerazione dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (CCTN) ai fini della formulazione del parere sugli IPA [rif. 1] e classificati dalla Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro come 'probabilmente' o 'possibilmente cancerogeni' [rif. 2]: benz[a]antracene, benzo[b]fluorantene, benzo[j]fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]pirene, indeno[1,2,3-cd]pirene, dibenz[a,h]antracene.

Il metodo è applicabile in ambienti esterni, a concentrazioni di singoli IPA superiori approssimativamente a 0,05 ng/m^3.

Note generali

Il metodo è rivolto a laboratori ben attrezzati, con personale dotato di buona esperienza nella microanalisi mediante gascromatografia. Per questo motivo, non vengono affrontati in dettaglio gli aspetti relativi alla buona pratica di laboratorio, che devono tuttavia essere attentamente valutati dagli analisti.

Si richiama l'attenzione, in particolare, sulle difficoltà derivanti dalle basse concentrazioni degli IPA in atmosfera e sui pericoli di possibili contaminazioni accidentali dei campioni durante il trattamento.

In considerazione dell'attività cancerogena associata alle sostanze oggetto di questo metodo, occorre prestare la massima attenzione affinchè la custodia, l'uso e lo smaltimento degli IPA, delle loro soluzioni e dei campioni estratti avvenga sempre con le dovute cautele per non causare danni agli operatori e all'ambiente.

Principio del metodo

Una quantità nota di materiale particolato atmosferico viene raccolta, mediante aspirazione, su filtro in fibra di vetro (nota 1). Il materiale raccolto viene sottoposto ad estrazione con cicloesano

mediante ultrasuoni. L'estratto viene poi purificato mediante cromatografia su strato sottile (TLC) di gel di silice.

L'identificazione ed il dosaggio dei singoli IPA vengono effettuati mediante gascromatografia (GC) con colonna capillare e rivelatore a ionizzazione di fiamma. L'identificazione degli IPA viene confermata mediante gascromatografia-spettrometria di massa su campioni selezionati.

Interferenze

Interferisce qualunque composto che in GC eluisca con tempo di ritenzione approssimativamente uguale a quello degli IPA da determinare. Le interferenze possono essere costituite, oltre cha da altri IPA presenti nel campione d'aria, anche da contaminanti presenti nei solventi, nei reagenti, nella vetreria ed in altra attrezzatura di laboratorio. L'uso, in particolare, di vetreria scrupolosamente pulita (nota 2) e di solventi ad elevata purezza aiuta a minimizzare i problemi dovuti agli interferenti.

Apparecchiatura e materiali

- Campionatore ad alto volume operante preferenzialmente ad una portata intorno a 70 m³/ora (nota 3). Il filtro deve essere alloggiato in modo tale da essere protetto dalla luce solare diretta e dalla pioggia.
- Filtri in fibra di vetro privi di leganti organici, preferenzialmente 20 x 25 cm (nota 4).
- Palloni di vetro scuro da 50 ml e 250 ml, per evaporatore rotante.
- Palloni tarati da 10 ml e 25 ml, classe A.
- Flaconcini ('vials') in vetro, con tappo a vite munito di guarnizione teflonata, con le seguenti capacità (approssimate): 20 ml; 12 ml e 30 ml, in vetro scuro (o da avvolgere accuratamente in foglio d'alluminio); 5 ml, a fondo conico.
- Vasca ad ultrasuoni.
- Evaporatore rotante, collegato ad una pompa da vuoto ad acqua (o sistema equivalente), con controllo della temperatura del bagno.
- Microsiringa da 500 µl.
- Attrezzatura per TLC:
  - capillari in vetro da 100 µl per la deposizione del campione;

- lastre per cromatografia preparativa di gel di silice 70-230 mesh, con indicatore di fluorescenza, su vetro 20 x 20 cm, spessore 1 mm;
- vasca di vetro con coperchio per lo sviluppo delle lastre;
- lampada UV a 254 nm;
- spatola in acciaio inossidabile con bordo tagliato dritto;
- colonnina di vetro, senza rubinetto, d.i. 1-2 cm, lunghezza minima 15 cm, con setto in vetro sinterizzato (sostituibile con un batuffolo di ovatta sgrassata);

- Attrezzatura per GC:
  - gascromatografo con iniettore 'on-column' e rivelatore a ionizzazione di fiamma;
  - colonna capillare in silice fusa, con fase stazionaria '5% fenil, 1% vinilmetilpolisilossano' oppure '5% fenilmetilpolisilossano', lunghezza 25-30 m, diametro interno 0,20-0,32 mm, spessore 0,25-0,33 µm;
  - sistema elettronico per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati (integratore o computer con idoneo programma);
  - siringa da 5 µl per l'introduzione dei campioni.
- Ovatta (sgrassata mediante estrazione in soxhlet con n-esano per una notte).
- Azoto ad elevata purezza, ulteriormente purificato attraverso gel di silice e setacci molecolari.
- Solventi: acetone, cicloesano, n-esano, toluene; tutti a purezza 'per HPLC' o equivalente.
- Illuminazione del laboratorio: evitare l'esposizione dei filtri di prelievo, dei campioni e delle soluzioni di IPA a luce solare diretta. Usare illuminazione al tungsteno; le lampade fluorescenti possono essere usate solo se fornite di schermo per le radiazioni UV.

Pretrattamento delle lastre cromatografiche

Prima dell'uso, le lastre vanno lavate con acetone, ponendole nella vasca per TLC e facendo correre il fronte del solvente per almeno 16 cm (senza però fargli raggiungere il bordo superiore della lastra). Si fanno quindi asciugare sotto cappa aspirante e si

conservano in essiccatore con gel di silice fino al momento dell'uso. Le lastre vanno utilizzate entro una settimana dal lavaggio.

Miscela standard di IPA

La miscela standard viene preparata a partire da:

(a) soluzioni madre dei singoli materiali standard a purezza nota, comprendenti i seguenti IPA (nota 5): benz[a]antracene, benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]pirene, indeno[1,2,3-cd]pirene, dibenz[a,h]antracene; oppure,

(b) miscele concentrate di IPA a titolo noto, disponibili in commercio, contenenti - tra gli altri - i sei IPA riportati al punto a.

Preparazione delle soluzioni madre dei singoli IPA

Si pesano accuratamente ca. 5 mg di sostanza (precisione: ±0,01 mg) dentro un flaconcino di vetro chiaro da ca. 20 ml e si aggiungono alcuni millilitri di toluene. A dissoluzione avvenuta (prestare particolare attenzione nel valutare visivamente la completa dissoluzione della sostanza), la soluzione viene trasferita quantitativamente, con ripetuti lavaggi, in pallone tarato da 25 ml e portata a volume (concentrazione risultante: ca. 0,20 mg/ml). Si analizzano in GC ca. 0,5 µl di questa soluzione, al fine di verificare il grado di purezza della sostanza disciolta. Si trasferisce in flaconcino di vetro scuro e si conserva in frigorifero a +4°C (nota 6).

Preparazione della miscela standard di IPA

(a) Dalle soluzioni madre dei singoli IPA (v. sez. 'Miscela standard di IPA', punto a):

Si prelevano 1,00 ml di ognuna delle sei soluzioni madre e si trasferiscono in un pallone tarato da 10 ml. Si porta poi a volume con toluene e si trasferisce in flaconcino di vetro scuro ('miscela di IPA'; ca. 20 µg/ml di ogni IPA). Si preleva 1,60 ml di tale soluzione e si trasferisce in un pallone tarato da 10 ml, portando a volume con toluene. La soluzione così ottenuta ha una concentrazione di ca. 3,2 µg/ml di ogni IPA (nota 7) e costituisce la 'miscela standard'. Se ne analizza 1 µl in GC e si verifica l'assenza di picchi interferenti. Si trasferisce poi in flaconcino di vetro scuro e si conserva in frigorifero a +4°C (nota 8).

(b) Dalla miscela concentrata di IPA (v. sez. 'Miscela standard di IPA', punto b):

La miscela concentrata di IPA viene opportunamente diluita con toluene in modo da ottenere la 'miscela di IPA' e la 'miscela standard', con le concentrazioni riportate al punto a.

Controllo di qualità

Le seguenti prove devono essere effettuate: prima di iniziare l'applicazione del metodo (incluso il campionamento) sui campioni reali (nota 9); poi, come controllo regolare, al massimo ogni 20 determinazioni od ogni tre mesi; in particolare, ogniqualvolta si modifichi la procedura di trattamento dei campioni prelevati o si cambi tipo o lotto di un qualunque materiale (nota 10).

Bianco-reagenti

Si sottopone un filtro 'bianco' (non esposto) all'intero processo analitico (a partire dall'estrazione) nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per l'analisi dei campioni reali. Tale determinazione va effettuata in duplicato; può essere condotta su un solo filtro quando viene effettuata come controllo regolare.

L'analisi del bianco-reagenti deve dar luogo a gascromatogrammi con picchi interferenti assenti o presenti a livelli trascurabili (la cui misura, cioè, risulti inferiore - ad esempio - al 10% della misura del picco dell'IPA 'interferito' nei campioni reali). Di un eventuale presenza di picchi interferenti non eliminabili, occorre tener conto nel calcolo dei risultati.

Efficienza di recupero e ripetibilità

La prova viene effettuata su tre filtri bianchi che vengono 'arricchiti' e poi sottoposti all'intero processo analitico (a partire dall'estrazione), nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per l'analisi dei campioni reali.

Si taglia un filtro in quadrati di ca. 3 x 3 cm, che si sovrappongono a due a due. Si depositano 500 µl della 'miscela standard' mediante microsiringa, goccia a goccia, con distribuzione uniforme su tutti i quadrati 'superiori'. Si lascia evaporare (5-10 minuti) il solvente sotto cappa aspirante, si trasferiscono tutti i quadrati

(superiori ed inferiori) in becher e si inizia il trattamento con la procedura del metodo.

Qualora vari campioni presentino livelli di IPA corrispondenti a concentrazioni sull'ordine di grandezza di 0,1 ng/m³, occorre effettuare la stessa prova ancne con la 'miscela standard' diluita 1:10 (conc. di ogni IPA: ca. 0,3 ng/µl). In questo caso, per evitare di effettuare determinazioni in condizioni vicine al limite di rivelabilita strumentale, conviene concentrare i campioni - prima dell'analisi - ad un volume inferiore a 500 µl.

L'efficienza di recupero di ogni singolo IPA viene determinata rapportando la concentrazione trovata (valore medio delle 3 determinazioni) a quella misurata, nello stesso giorno, nella 'miscela standard'. Ogni analisi GC (sia dei campioni bianchi che della 'miscela standard') deve essere effettuata in duplicato, con i criteri riportati nella sez. 'Analisi'. Il recupero % deve risultare ≥60, con un CV% relativo alle tre determinazioni ≤20; se non si ottengono tali risultati, occorre ricercare la causa e ripetere la prova.

Procedura

Campionamento

La durata del campionamento (cioè, del prelievo su un singolo filtro) deve essere di 24 ore (nota 11).

Il campionamento deve essere di tipo sistematico, con frequenza costante nel corso dell'anno di riferimento. La frequenza è pari a 1 prelievo ogni z giorni, ove z=3-6; z può essere maggiore di 7 in ambienti rurali. In nessun caso, z deve essere pari a 7.

Viene riportato il numero d'identificazione sul filtro, prima che questo venga installato nel portafiltro.

Il prelievo deve iniziare nelle prime ore del mattino.

Al termine del prelievo, il filtro viene subito levato dal portafiltro, piegato in due, con il materiale raccolto all'interno, riposto in una busta di carta o avvolto in foglio d'alluminio, e conservato a ca. -18°C fino al momento dell'estrazione che deve essere comunque effettuata - come regola generale - entro due settimane.

Il campionatore (in particolare, la zona intorno al portafiltro) deve essere pulito con regolarità dai depositi di materiale

particolato, seguendo le eventuali istruzioni al riguardo fornite dal costruttore.

Estrazione

Il filtro viene tagliato in quadrati di ca. 3 x 3 cm, i quali vengono posti in un becher da 250 ml, insieme ad 80 ml di cicloesano (nota 12). Il becher viene chiuso superiormente con foglio d'alluminio e posto in vasca ad ultrasuoni, attivando il generatore di ultrasuoni per 15 min. Dopo il trattamento, la soluzione viene prelevata con pipetta e, filtrandola su ovatta per eliminare le particelle in sospensione, viene trasferita in un pallone scuro per evaporatore rotante da 250 ml.

L'estrazione con ultrasuoni ed il trasferimento della soluzione nel pallone vengono ripetute altre due volte aggiungendo, ogni volta, 50 ml di cicloesano. L'ovatta su cui è stata filtrata la soluzione viene trasferita nel becher prima di effettuare la successiva estrazione.

Concentrazione dell'estratto (nota 13)

L'estratto cicloesanico viene concentrato in evaporatore rotante a ca. 2 ml, sotto vuoto (mediante pompa ad acqua o sistema equivalente) e mantenendo la temperatura del bagno sotto i 40°C. Si trasferisce la soluzione concentrata, insieme ai lavaggi (prestare particolare attenzione al lavaggio quantitativo della superficie del pallone), in un flaconcino di vetro a fondo conico da 5 ml e si concentra sotto leggero flusso d'azoto a ca. 0,5 ml.

Purificazione per TLC

La soluzione estratta e concentrata viene depositata, insieme ai lavaggi del flaconcino, con capillare di vetro sulla lastra TLC, lungo una striscia di ca. 7 cm. A fianco, come riferimento, vengono depositati con semina puntiforme 50 µl della 'miscela di IPA' (v. sez. 'Preparazione della miscela standard di IPA'), pari ad una quantità di ca. 1 µg di ogni IPA.

Nel caso vengano trattati contemporaneamente due campioni, si depositano esternamente i due estratti ed al centro il riferimento.

Evaporato il solvente, la lastra viene posta nella vasca per TLC (precondizionata almeno un'ora con il solvente d'eluizione) e

sviluppata al buio (avvolgere accuratamente la vasca ed il coperchio con foglio d'alluminio) con una miscela n-esano-toluene 1:1 vol., finchè il fronte non abbia percorso ca. 12 cm dalla linea di deposizione. Si lascia la lastra sotto cappa aspirante per 1-2 min. Osservando la lastra ancora umida sotto la lampada UV, per un tempo quanto più breve possibile, si delimita con una matita la banda fluorescente del campione (o dei campioni). Mediante spatola, il gel di silice corrispondente alla banda viene grattato, raccolto, frantumato e versato in colonnina (effettuare queste operazioni sotto cappa aspirante!).

Gli IPA vengono eluiti con 12 ml di toluene (tre porzioni successive da 5-5-2 ml). Dopo eluizione dell'ultima porzione, il gel di silice viene posto sotto pressione con azoto per raccogliere la maggior quantità possibile di solvente assorbito.

Il toluene viene raccolto in pallone scuro da 50 ml e concentrato (con la procedura riportata nella sez. 'Concentrazione dell'estratto') a poco meno di 500 µl.

Il campione viene conservato in frigorifero a +4°C, in attesa dell'analisi che deve essere effettuata entro un mese.

<u>Analisi GC</u>

Subito prima dell'analisi, il campione viene riportato a temp. ambiente. Dopo averne misurato il volume mediante microsiringa da 500 µl, viene aggiunto un volume di toluene tale da portare il campione a 500 µl (nota 14).

Condizioni operative:

Temp. rivelatore: 310°C

Temp. forno: 1 min a 90°C, programmata fino a 190°C a 25°C/min, poi programmata fino a 300°C a 6°C/min, isoterma finale a 300°C per il tempo necessario all'uscita degli ultimi picchi (nota 15).

Gas di trasporto: idrogeno o elio.

Volume da iniettare: 1,0 µl, sia per il campione che per la miscela standard'.

Il risultato di ogni analisi (sia del campione che della 'miscela standard') deve essere la media di due iniezioni. Il rapporto tra le

due misure deve essere - di massima - pari a 100±10%, per ogni IPA; in caso contrario, occorre individuare la causa della scarsa precisione e ripetere l'analisi.

L'individuazione dei picchi di interesse viene effettuata tentativamente mediante confronto dei tempi di ritenzione con quelli della 'miscela standard' (iniettata nello stesso giorno e nelle stesse condizioni operative) e confermata mediante iniezione del campione arricchito con la 'miscela standard' (nota 16) (v. anche sez. 'Analisi GC-MS').

Il risultato relativo ai tre benzofluoranteni (poco o affatto risolti tra loro) viene riportato come somma delle tre sostanze.

Qualora, per un determinato IPA, la risposta (area o altezza del picco) sia superiore o inferiore di oltre 10 volte rispetto a quella della miscela standard, occorre - rispettivamente - diluire o concentrare opportunamente il campione e ripetere l'analisi. In questo caso, va anche corretta corrispondentemente la formula riportata nella sez. 'Calcolo dei risultati'.

Al fine di poter valutare - in linea di massima - l'affidabilità della misura fornita dal sistema di acquisizione ed elaborazione dei dati, questo dovrebbe essere impostato in modo da mostrare sia la linea di base costruita che l'inizio e la fine di ogni picco di interesse. Occorre quindi controllare che la linea di base costruita segua effettivamente la base dei picchi di interesse.

Inoltre, affichè siano evidenti eventuali picchi parzialmente sovrapposti, è opportuno che il parametro 'attenuazione' sia scelto in modo tale che i picchi di interesse siano in scala.

In caso di picchi parzialmente sovrapposti ad interferenti, è preferibile utilizzare le misure dei picchi relative alle altezze piuttosto che alle aree. Nel caso particolare dei tre benzofluoranteni, è invece preferibile utilizzare l'area del picco (se integrati come unico picco) ovvero calcolare la somma delle aree.

Analisi GC-MS

L'identificazione dei picchi deve essere ulteriormente confermata mediante gascromatografia-spettrometria di massa. Questa conferma deve essere effettuata 'una tantum' (nota 17): all'inizio dell'applicazione

del metodo ai campioni reali; successivamente, quando si suppone la presenza di nuove fonti di emissione; in generale, ogniqualvolta si abbia motivo di ritenere che il profilo del gascromatogramma possa essere cambiato.

L'identificazione va effettuata mediante esame dello spettro di massa e mediante confronto con lo spettro dello standard ottenuto in laboratorio, nelle stesse condizioni d'analisi del campione (dunque, non con lo spettro fornito dalle librerie disponibili in commercio).

Calcolo dei risultati

Per calcolare la concentrazione C del singolo IPA in un campione, si applica la seguente formula:

$$C = \frac{R_{camp} \times Conc_{st} \times 500}{R_{st} \times Vol} \ ng/m^3$$

dove:

R_{camp}: risposta (area o altezza) misurata nel campione

R_{st}: risposta misurata nella miscela standard

$Conc_{st}$: concentrazione dell'IPA nella miscela standard (ng/µl)

500: volume del campione prima dell'analisi (µl)

Vol: volume d'aria aspirata durante il campionamento (m^3)

Il valore così calcolato va poi corretto in base all'efficienza di recupero stimata mediante la prova riportata nella sez. 'Controllo di qualità'.

La concentrazione media annuale va calcolata facendo la media aritmetica delle singole concentrazioni determinate (nota 18).

Nel resoconto finale, devono comparire sia le medie annuali che i singoli valori determinati. I risultati vanno inoltre accompagnati dall'indicazione dei periodi di accensione del riscaldamento domestico e da un'indicazione di massima dei combustibili impiegati per il riscaldamento nell'area intorno al sito di prelievo.

Determinazione mediante metodi equivalenti

Un Laboratorio può impiegare un metodo differente da quello descritto, purchè sia in grado di dimostrarne l'equivalenza ai fini dei risultati. In particolare, salvo i casi in cui le modifiche riguardino dettagli procedurali palesemente ininfluenti in modo significativo sul risultato, bisogna effettuare le seguenti prove:

(a) Se la modifica riguarda l'estrazione (tecnica e/o solvente di estrazione), occorre dimostrare (v. sez. successiva) che tale modifica non comporta recuperi inferiori (anche se ≥60% quando sono calcolati con la procedura riportata nella sez. 'Efficienza di recupero e ripetibilità') a quelli ottenibili con il metodo di riferimento. Successivamente, occorre effettuare la prova riportata al successivo punto b.

(b) Se riguarda la purificazione, occorre effettuare la prova descritta nella sez. 'Efficienza di recupero e ripetibilità', ottenendo valori di recupero e ripetibilità che soddisfino i limiti ivi riportati.

(c) Se riguarda l'analisi, occorre effettuare la seguente prova su tre campioni reali: si suddivide l'estratto purificato in due aliquote e si analizzano le due aliquote, l'una con il metodo di riferimento e l'altra con quello alternativo. Per ogni IPA, i risultati ottenuti con il metodo alternativo devono essere entro ±20% di quelli ottenuti con il metodo di riferimento. (Nota 19)

Efficienza di recupero: confronto con il metodo di riferimento

La prova va effettuata su filtro esposto (sottoposto a prelievo in condizioni reali), in triplicato.

Dalla superficie esposta del filtro, si prelevano, mediante fustella di diametro pari a ca. 4,5 cm, 12 porzioni su 3 file x 4 colonne, che si suddividono in due gruppi A e B secondo lo schema:

A	B	A	B
B	A	B	A
A	B	A	B

Un gruppo viene sottoposto ad estrazione con la procedura del metodo di riferimento, l'altro con la procedura alternativa.

Riferimenti bibliografici

[1] Menichini E. (Ed.) Opinion adopted by the Italian National Advisory Toxicological Committee on polycyclic aromatic hydrocarbons (containing the original Italian text). Rapporto Istisan 92/4. Ist. Super. Sanità, Roma, 1992.

[2] IARC. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. Mon. Eval. Carcin. Risk Hum., Suppl. 7. IARC, Lyon, 1987.

Note

(1)

Non viene analizzata la fase gassosa poichè, in base alle attuali conoscenze, gli IPA a 4-6 anelli sono presenti in tale fase a concentrazioni trascurabili (tranne che, in alcune condizioni, per il benz[a]antracene) rispetto a quelli adsorbiti sul materiale particolato.

(2)

E' particolarmente importante che tutta la vetreria, ed in particolare i flaconcini contenenti gli estratti concentrati, venga lavata - subito dopo l'uso - con l'ultimo solvente impiegato e poi sciacquata abbondantemente con acetone ad elevata purezza.

(3)

Qualora venga adoperato un campionatore operante a diversa portata, si veda la nota 7.

Può anche essere impiegato un campionatore 'PM_{10}' (per il prelievo del materiale particolato con diametro aerodinamico inferiore o uguale a 10 µm) in quanto gli IPA in aria urbana si trovano per la maggior parte adsorbiti su tale frazione granulometrica: in base alle conoscenze attuali, le differenze tra le concentrazioni di IPA misurate usando un campionatore per le 'polveri totali' ed uno per il PM_{10} sono, in prima approssimazione, trascurabili.

(4)

Possono essere di dimensioni differenti, se il campionatore non è in grado di alloggiare i filtri 20 x 25 cm.

(5)

Non è necessario includere anche il benzo[j]fluorantene, in quanto coeluente con gli altri due isomeri 'b' e 'k' (il risultato viene infatti espresso come somma dei tre isomeri). Dei tre isomeri, viene omesso il 'j', nella preparazione di questa miscela, per analogia con le miscele in commercio (v. punto b) che contengono di norma solo gli altri due.

(6)

Marcare il livello della soluzione e verificare, prima di ogni successivo prelievo, che non ci sia stata evaporazione significativa di solvente. Sostituire le soluzioni madre dopo circa un anno dalla preparazione.

(7)

Tale concentrazione corrisponde, nelle condizioni del metodo, a quella teoricamente presente nel campione reale quando il prelievo sia stato effettuato in atmosfera con concentrazioni dei singoli IPA intorno ad 1 ng/m^3 (valore guida su base annuale per il BaP raccomandato dalla CCTN [rif. 1]).

Se dovessero essere sostanzialmente modificate le condizioni del metodo (in particolare, la portata di campionamento) che influenzano il valore della suddetta concentrazione teorica nel campione reale, occorre modificare opportunamente il titolo della 'miscela standard'.

(8)

Marcare il livello della soluzione e verificare, prima di ogni successivo prelievo, che non ci sia stata evaporazione significativa di solvente. Controllare con regolarità che non ci sia stata degradazione di uno o più IPA, verificando la costanza del profilo gascromatografico della miscela. Sostituire comunque la 'miscela standard' dopo circa sei mesi.

(9)

Per 'campioni reali' si intendono i campioni prelevati sul campo nel corso dell'indagine.

(10)

E' opportuno predisporre ogni materiale di consumo (filtri, solventi, reagenti, lastre TLC) - dello stesso tipo e proveniente dallo stesso lotto - in quantità tale che possa essere effettuato un insieme quanto più numeroso possibile di determinazioni, senza modificare alcun materiale.

(11)

Il campionamento non deve essere protratto per oltre 24 ore, con lo stesso filtro, per minimizzare possibili perdite degli IPA raccolti dovute a reazioni con specie chimiche presenti in atmosfera.

(12)

A questo stadio, può essere aggiunta una quantità nota di uno standard interno, scelto in modo che esca in una zona 'pulita' del gascromatogramma, con funzione di tracciante. Conoscendone il recupero nelle condizioni del metodo, esso consente di tenere sotto controllo la corretta applicazione del metodo al singolo campione in esame.

(13)

Nel caso in cui, in funzione dell'obiettivo dell'indagine, sia sufficiente conoscere, per un insieme di n prelievi ove n=2-4, il valore medio piuttosto che i singoli risultati, è possibile combinare gli n estratti e procedere alla purificazione e analisi di tale campione 'combinato'. La scelta del numero z (relativo alla frequenza di campionamento; v. sez. Campionamento') e di n deve essere tale che il campione 'combinato' copra un periodo di tempo ≤15 giorni.

Prima della concentrazione, viene prelevata un'aliquota pari a 1/n di ogni estratto, vengono combinate le n aliquote (ricostituendo così un volume totale pari a quello di un singolo campione) e si tratta il campione combinato secondo la procedura descritta. Il risultato sarà il valore medio degli n prelievi. (Le aliquote di estratto non utilizzate possono essere concentrate e conservate per eventuali analisi di controllo.)

(14)

Impiegare una microsiringa di capacità immediatamente superiore a quella del volume da aggiungere.

(15)

Se la colonna non consente di raggiungere la temp. di 300°C, è possibile impiegare una temp. massima inferiore (280-290°C). Più in generale, è possibile adottare un diverso programma termico se, in funzione delle condizioni strumentali e dei campioni in esame, ciò consente una determinazione più affidabile (ad es., se consente di migliorare la risoluzione di picchi parzialmente sovrapposti).

(16)

Iniettare il campione tal quale e poi il campione arricchito, ed individuare i picchi che presentano un incremento a seguito dell'arricchimento. L'arricchimento può essere velocemente ottenuto prelevando con la siringa, in sequenza, ca. 0,2 µl di miscela standard, aria ed infine 1,0 µl di campione.

(17)

Si considera che il profilo gascromatografico dei campioni, in assenza di significative variazioni nelle fonti di emissione, sia sostanzialmente costante.

La spettrometria di massa non consente la differenzazione di alcuni IPA isomeri, che va dunque effettuata mediante l'uso dei tempi di ritenzione. Quest'analisi consente quindi di confermare la presenza di un IPA con determinato peso molecolare e, limitatamente a particolari casi, anche lo specifico isomero.

(18)

Nel caso si adotti la procedura dei campioni 'combinati' (v. nota 13) ed il numero n di estratti 'combinati' non sia costante nel corso dell'anno, occorre ovviamente calcolare la media ponderata delle concentrazioni determinate.

(19)

In particolare, qualora l'analisi quantitativa venga effettuata per gascromatografia-spettrometria di massa, mediante l'uso di standard interni deuterati aggiunti sul filtro prima dell'estrazione, occorre comunque verificare che l'efficienza di recupero e la ripetibilità soddisfino i limiti riportati nella sez. 'Efficienza di recupero e ripetibilità', ai livelli di arricchimento ivi riportati.

94A7814

DOMENICO CORTESANI, *direttore*

FRANCESCO NOCITA, *redattore*
ALFONSO ANDRIANI, *vice redattore*

(6652483) Roma - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - S.

ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO

LIBRERIE DEPOSITARIE PRESSO LE QUALI È IN VENDITA LA GAZZETTA UFFICIALE

ABRUZZO

◇ **L'AQUILA**
LIBRERIA LA LUNA
Viale Persichetti, 9/A

◇ **CHIETI**
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI
Via A. Herio, 21

◇ **LANCIANO**
LITOLIBROCARTA
Via Renzetti, 8/10/12

◇ **PESCARA**
LIBRERIA COSTANTINI DIDATTICA
Corso V. Emanuele, 146
LIBRERIA DELL'UNIVERSITÀ
Via Galilei (ang. via Gramsci)

◇ **SULMONA**
LIBRERIA UFFICIO IN
Circonvallazione Occidentale, 10

◇ **TERAMO**
CARTOLIBRERIA FANÌ
Via Carducci, 54

BASILICATA

◇ **MATERA**
LIBRERIA MONTEMURRO
Via delle Beccherie, 69

◇ **POTENZA**
LIBRERIA PAGGI ROSA
Via Pretoria

CALABRIA

◇ **CATANZARO**
LIBRERIA NISTICÒ
Via A. Daniele, 27

◇ **COSENZA**
LIBRERIA DOMUS
Via Monte Santo, 51/53

◇ **VIBO VALENTIA**
LIBRERIA AZZURRA
Corso V. Emanuele III

CAMPANIA

◇ **ANGRI**
CARTOLIBRERIA AMATO
Via dei Goti, 4

◇ **AVELLINO**
LIBRERIA GUIDA 3
Via Vasto, 15
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI
Corso Europa, 19/D
CARTOLIBRERIA CESA
Via G. Nappi, 47

◇ **BENEVENTO**
LIBRERIA LA GIUDIZIARIA
Via F. Paga, 11
LIBRERIA MASONE
Viale dei Rettori, 71

◇ **CASERTA**
LIBRERIA GUIDA 3
Via Caduti sul Lavoro, 29/33

◇ **CAVA DEI TIRRENI**
LIBRERIA RONDINELLA
Corso Umberto I, 253

◇ **ISCHIA PORTO**
LIBRERIA GUIDA 3
Via Sogliuzzo

◇ **NAPOLI**
LIBRERIA L'ATENEO
Viale Augusto, 168/170
LIBRERIA GUIDA 1
Via Portalba, 20/23
LIBRERIA GUIDA 2
Via Merliani, 118
LIBRERIA I.B.S.
Salita del Casale, 18
LIBRERIA LEGISLATIVA MAJOLO
Via Caravita, 30
LIBRERIA TRAMA
Piazza Cavour, 75

◇ **NOCERA INFERIORE**
LIBRERIA LEGISLATIVA CRISCUOLO
Via Fava, 51

◇ **SALERNO**
LIBRERIA GUIDA
Corso Garibaldi, 142

EMILIA-ROMAGNA

◇ **BOLOGNA**
LIBRERIA GIURIDICA CERUTI
Piazza Tribunali, 5/F
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI
Via Castiglione, 1/C
EDINFORM S.A.S.
Via delle Scuole, 38

◇ **CARPI**
LIBRERIA BULGARELLI
Corso S. Cabassi, 15

◇ **CESENA**
LIBRERIA BETTINI
Via Vescovado, 5

◇ **FERRARA**
LIBRERIA CENTRALE
Corso Martiri Libertà, 63

◇ **FORLÌ**
LIBRERIA CAPPELLI
Via Lazzaretto, 51
LIBRERIA MODERNA
Corso A. Diaz, 12

◇ **MODENA**
LIBRERIA GOLIARDICA
Via Emilia, 210

◇ **REGGIO EMILIA**
LIBRERIA MODERNA
Via Farini, 1/M

◇ **RIMINI**
LIBRERIA DEL PROFESSIONISTA
Via XXII Giugno, 3

FRIULI-VENEZIA GIULIA

◇ **PORDENONE**
LIBRERIA MINERVA
Piazzale XX Settembre, 22/A

◇ **TRIESTE**
LIBRERIA EDIZIONI LINT
Via Romagna, 30
LIBRERIA TERGESTE
Piazza Borsa, 15 (gall. Tergesteo)

◇ **UDINE**
LIBRERIA BENEDETTI
Via Mercatovecchio, 13
LIBRERIA TARANTOLA
Via Vittorio Veneto, 20

LAZIO

◇ **FROSINONE**
CARTOLIBRERIA LE MUSE
Via Marittima, 15

◇ **LATINA**
LIBRERIA GIURIDICA LA FORENSE
Viale dello Statuto, 28/30

◇ **RIETI**
LIBRERIA LA CENTRALE
Piazza V. Emanuele, 8

◇ **ROMA**
LIBRERIA DE MIRANDA
Viale G. Cesare, 51/E-F-G
LIBRERIA GABRIELE MARIA GRAZIA
c/o Pretura Civile, piazzale Clodio
LIBRERIA IL TRITONE
Via Tritone, 61/A
LIBRERIA L'UNIVERSITARIA
Viale Ippocrate, 99
LIBRERIA ECONOMICO GIURIDICA
Via S. Maria Maggiore, 121
CARTOLIBRERIA MASSACCESI
Viale Manzoni, 53/C-D
LIBRERIA MEDICHINI
Via Marcantonio Colonna, 68/70

◇ **SORA**
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI
Via Abruzzo, 4

◇ **TIVOLI**
LIBRERIA MANNELLI
Viale Mannelli, 10

◇ **VITERBO**
LIBRERIA DE SANTIS
Via Venezia Giulia, 5
LIBRERIA "AR"
Palazzo Uffici Finanziari
Località Pietrare

LIGURIA

◇ **CHIAVARI**
CARTOLERIA GIORGINI
Piazza N.S. dell'Orto, 37/38

◇ **GENOVA**
LIBRERIA GIURIDICA BALDARO
Via XII Ottobre, 172/R

◇ **IMPERIA**
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI DI VIALE
Viale Matteotti, 43/A-45

◇ **LA SPEZIA**
CARTOLIBRERIA CENTRALE
Via dei Colli, 5

◇ **SAVONA**
LIBRERIA IL LEGGIO
Via Montenotte, 36/R

LOMBARDIA

◇ **BERGAMO**
LIBRERIA LORENZELLI
Viale Giovanni XXIII, 74

◇ **COMO**
LIBRERIA GIURIDICA BERNASCONI
Via Mentana, 15
NANI LIBRI E CARTE
Via Cairoli, 14

◇ **CREMONA**
LIBRERIA DEL CONVEGNO
Corso Campi, 72

◇ **GALLARATE**
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI
Piazza Risorgimento, 10

◇ **LECCO**
LIBRERIA PIROLA MAGGIOLI DI LAZZARINI
Corso Mart. Liberazione, 100/A

◇ **MANTOVA**
LIBRERIA ADAMO DI PELLEGRINI
Corso Umberto I, 32

◇ **MILANO**
LIBRERIA CONCESSIONARIA
IPZS-CALABRESE
Galleria V. Emanuele, 11-15

◇ **MONZA**
LIBRERIA DELL'ARENGARIO
Via Mapelli, 4

◇ **PIACENZA**
NUOVA TIPOGRAFIA DEL MAINO
Via Quattro Novembre, 160

◇ **SONDRIO**
LIBRERIA ALESSO
Via Caimi, 14

◇ **VARESE**
LIBRERIA PIROLA DI MITRANO
Via Albuzzi, 8

◇ **VERBANIA**
LIBRERIA MARGAROLI
Corso Mameli, 55 - Intra

Segue: **LIBRERIE DEPOSITARIE PRESSO LE QUALI È IN VENDITA LA GAZZETTA UFFICIALE**

MARCHE

◇ **ANCONA**
LIBRERIA FOGOLA
Piazza Cavour, 4/5/6

◇ **ASCOLI PICENO**
LIBRERIA PROSPERI
Largo Crivelli, 8

◇ **MACERATA**
LIBRERIA UNIVERSITARIA
Via Don Minzoni, 6

◇ **PESARO**
LIBRERIA PROFESSIONALE
Via Mameli, 34

◇ **S. BENEDETTO DEL TRONTO**
LA BIBLIOFILA
Viale De Gasperi, 22

MOLISE

◇ **CAMPOBASSO**
CENTRO LIBRARIO MOLISANO
Viale Manzoni, 81/83
LIBRERIA GIURIDICA DI E.M.
Via Capriglione, 42-44

PIEMONTE

◇ **ALBA**
CASA EDITRICE ICAP - ALBA
Via Vittorio Emanuele, 19

◇ **ALESSANDRIA**
LIBRERIA INT.LE BERTOLOTTI
Corso Roma, 122
LIBRERIA INT.LE BOFFI
Via dei Martiri, 31

◇ **ASTI**
LIBRERIA BORELLI
Corso V. Alfieri, 364

◇ **BIELLA**
LIBRERIA GIOVANNACCI
Via Italia, 14

◇ **CUNEO**
CASA EDITRICE ICAP
Piazza dei Galimberti, 10

◇ **NOVARA**
EDIZIONI PIROLA E MODULISTICA
Via Costa, 32

◇ **TORINO**
CARTIERE MILIANI FABRIANO
Via Cavour, 17

PUGLIA

◇ **ALTAMURA**
LIBRERIA JOLLY CART
Corso V. Emanuele, 16

◇ **BARI**
CARTOLIBRERIA QUINTILIANO
Via Arcidiacono Giovanni, 9
LIBRERIA PALOMAR
Via P. Amedeo, 176/B
LIBRERIA LATERZA GIUSEPPE & FIGLI
Via Sparano, 162
LIBRERIA FRATELLI LATERZA
Via Crisanzio, 16

◇ **BRINDISI**
LIBRERIA PIAZZO
Piazza Vittoria, 4

◇ **CERIGNOLA**
LIBRERIA VASCIAVEO
Via Gubbio, 14

◇ **LECCE**
LIBRERIA LECCE SPAZIO VIVO
Via Palmieri, 30

◇ **MANFREDONIA**
LIBRERIA «IL PAPIRO»
Corso Manfredi, 126

◇ **MOLFETTA**
LIBRERIA IL GHIGNO
Via Campanella, 24

SARDEGNA

◇ **CAGLIARI**
LIBRERIA F.LLI DESSÌ
Corso V. Emanuele, 30/32

◇ **IGLESIAS**
LIBRERIA DUOMO
Via Roma, 56/58

◇ **ORISTANO**
LIBRERIA CANU
Corso Umberto I, 19

◇ **SASSARI**
LIBRERIA AKA
Via Mazzini, 2/E
LIBRERIA MESSAGGERIE SARDE
Piazza Castello, 11

SICILIA

◇ **ACIREALE**
CARTOLIBRERIA BONANNO
Via Vittorio Emanuele, 194
LIBRERIA S.G.C. ESSEGICI
Via Caronda, 8/10

◇ **AGRIGENTO**
TUTTO SHOPPING
Via Panoramica dei Templi, 17

◇ **ALCAMO**
LIBRERIA PIPITONE
Viale Europa, 61

◇ **CALTANISSETTA**
LIBRERIA SCIASCIA
Corso Umberto I, 111

◇ **CASTELVETRANO**
CARTOLIBRERIA MAROTTA & CALIA
Via Q. Sella, 106/108

◇ **CATANIA**
LIBRERIA ARLIA
Via Vittorio Emanuele, 62
LIBRERIA LA PAGLIA
Via Etnea, 393
LIBRERIA S.G.C.
Via F. Riso, 56

◇ **ENNA**
LIBRERIA BUSCEMI
Piazza Vittorio Emanuele, 19

◇ **GIARRE**
LIBRERIA LA SENORITA
Corso Italia, 132/134

◇ **MESSINA**
LIBRERIA PIROLA MESSINA
Corso Cavour, 55

◇ **PALERMO**
CARTOLIBRERIA EUROPA
Via Sciuti, 66
LIBRERIA CICALA INGUAGGIATO
Via Villaermosa, 28
LIBRERIA FORENSE
Via Maqueda, 185
LIBRERIA MERCURIO LI CA.M
Piazza S. G. Bosco, 3
LIBRERIA S.F. FLACCOVIO
Piazza V. E. Orlando, 15/19
LIBRERIA S.F. FLACCOVIO
Via Ruggero Settimo, 37
LIBRERIA FLACCOVIO DARIO
Viale Ausonia, 70

◇ **RAGUSA**
CARTOLIBRERIA GIGLIO
Via IV Novembre, 39

◇ **S. GIOVANNI LA PUNTA**
LIBRERIA DI LORENZO
Via Roma, 259

◇ **TRAPANI**
LIBRERIA LO BUE
Via Cascio Cortese, 8
LIBRERIA GIURIDICA DI SAFINA
Corso Italia, 81

TOSCANA

◇ **AREZZO**
LIBRERIA PELLEGRINI
Via Cavour, 42

◇ **FIRENZE**
LIBRERIA ALFANI
Via Alfani, 84/86 R
LIBRERIA MARZOCCO
Via de' Martelli, 22 R
LIBRERIA PIROLA già ETRURIA
Via Cavour, 46 R

◇ **GROSSETO**
LIBRERIA SIGNORELLI
Corso Carducci, 9

◇ **LIVORNO**
LIBRERIA AMEDEO NUOVA
Corso Amedeo, 23/27
LIBRERIA IL PENTAFOGLIO
Via Fiorenza, 4/B

◇ **LUCCA**
LIBRERIA BARONI ADRI
Via S. Paolino, 45/47
LIBRERIA SESTANTE
Via Montanara, 37

◇ **MASSA**
LIBRERIA IL MAGGIOLINO
Via S. Pietro, 1

◇ **PISA**
LIBRERIA VALLERINI
Via dei Mille, 13

◇ **PISTOIA**
LIBRERIA UNIVERSITARIA TURELLI
Via Macallè, 37

◇ **PRATO**
LIBRERIA GORI
Via Ricasoli, 25

◇ **SIENA**
LIBRERIA TICCI
Via Terme, 5/7

◇ **VIAREGGIO**
LIBRERIA IL MAGGIOLINO
Via Puccini, 38

TRENTINO-ALTO ADIGE

◇ **BOLZANO**
LIBRERIA EUROPA
Corso Italia, 6

◇ **TRENTO**
LIBRERIA DISERTORI
Via Diaz, 11

UMBRIA

◇ **FOLIGNO**
LIBRERIA LUNA
Via Gramsci, 41

◇ **PERUGIA**
LIBRERIA SIMONELLI
Corso Vannucci, 82

◇ **TERNI**
LIBRERIA ALTEROCCA
Corso Tacito, 29

VENETO

◇ **CONEGLIANO**
LIBRERIA CANOVA
Corso Mazzini, 7

◇ **PADOVA**
IL LIBRACCIO
Via Portello, 42
LIBRERIA DIEGO VALERI
Via Roma, 114

◇ **ROVIGO**
CARTOLIBRERIA PAVANELLO
Piazza V Emanuele, 2

◇ **TREVISO**
CARTOLIBRERIA CANOVA
Via Calmaggiore, 31
LIBRERIA BELLUCCI
Viale Monfenera, 22/A

◇ **VERONA**
LIBRERIA GIURIDICA EDITRICE
Via Costa, 5
LIBRERIA L.E.G.I.S
Via Adigetto, 43

◇ **VICENZA**
LIBRERIA GALLA 1880
Corso Palladio, 11

MODALITÀ PER LA VENDITA

La «Gazzetta Ufficiale» e tutte le altre pubblicazioni ufficiali sono in vendita al pubblico:

- **presso l'Agenzia dell'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato in ROMA, piazza G. Verdi, 10;**
- **presso le Concessionarie speciali di:**
  BARI, Libreria Laterza S.p.a., via Sparano, 134 - BOLOGNA, Libreria Ceruti, piazza dei Tribunali, 5/F - FIRENZE, Libreria Pirola (Etruria S.a.s.), via Cavour, 46/r - GENOVA, Libreria Baldaro, via XII Ottobre, 172/r - MILANO, Libreria concessionaria «Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato» S.r.l., Galleria Vittorio Emanuele, 3 - NAPOLI, Libreria Italiana, via Chiaia, 5 - PALERMO, Libreria Flaccovio SF, via Ruggero Settimo, 37 - ROMA, Libreria Il Tritone, via del Tritone, 61/A - TORINO, Cartiere Miliani Fabriano - S.p.a., via Cavour, 17;
- **presso le Librerie depositarie indicate nelle pagine precedenti.**

Le richieste per corrispondenza devono essere inviate all'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - Direzione Marketing e Commerciale - Piazza G. Verdi, 10 - 00100 Roma, versando l'importo, maggiorato delle spese di spedizione, a mezzo del c/c postale n. 387001. Le inserzioni, come da norme riportate nella testata della parte seconda, si ricevono in Roma (Ufficio inserzioni - Piazza G. Verdi, 10). Le suddette librerie concessionarie speciali possono accettare solamente gli avvisi consegnati a mano e accompagnati dal relativo importo.

PREZZI E CONDIZIONI DI ABBONAMENTO - 1994

Gli abbonamenti annuali hanno decorrenza dal 1° gennaio al 31 dicembre 1994
i semestrali dal 1° gennaio al 30 giugno 1994 e dal 1° luglio al 31 dicembre 1994

ALLA PARTE PRIMA - LEGISLATIVA

Ogni tipo di abbonamento comprende gli indici mensili

Tipo A - Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi i supplementi ordinari:

- annuale	L. 357.000
- semestrale	L. 195.500

Tipo B - Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata agli atti dei giudizi davanti alla Corte costituzionale:

- annuale	L. 65.500
- semestrale	L. 46.000

Tipo C - Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata agli atti delle Comunità europee:

- annuale	L. 200.000
- semestrale	L. 109.000

Tipo D - Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata alle leggi ed ai regolamenti regionali:

- annuale	L. 65.000
- semestrale	L. 45.500

Tipo E - Abbonamento ai fascicoli della serie speciale destinata ai concorsi indetti dallo Stato e dalle altre pubbliche amministrazioni:

- annuale	L. 199.500
- semestrale	L. 108.500

Tipo F - Abbonamento ai fascicoli della serie generale, inclusi i supplementi ordinari, ed ai fascicoli delle quattro serie speciali:

- annuale	L. 687.000
- semestrale	L. 379.000

Integrando il versamento relativo al tipo di abbonamento della Gazzetta Ufficiale, *parte prima, prescelto con la somma di* **L. 98.000**, *si avrà diritto a ricevere l'indice repertorio annuale cronologico per materie 1994.*

Prezzo di vendita di un fascicolo della *serie generale*	L. 1.300
Prezzo di vendita di un fascicolo delle *serie speciali I, II* e *III*, ogni 16 pagine o frazione	L. 1.300
Prezzo di vendita di un fascicolo della *IV serie speciale «Concorsi ed esami»*	L. 2.550
Prezzo di vendita di un fascicolo *indici mensili*, ogni 16 pagine o frazione	L. 1.300
Supplementi ordinari per la vendita a fascicoli separati, ogni 16 pagine o frazione	L. 1.400
Supplementi straordinari per la vendita a fascicoli separati, ogni 16 pagine o frazione	L. 1.400

Supplemento straordinario «Bollettino delle estrazioni»

Abbonamento annuale	L. 124.000
Prezzo di vendita di un fascicolo ogni 16 pagine o frazione	L. 1.400

Supplemento straordinario «Conto riassuntivo del Tesoro»

Abbonamento annuale	L. 81.000
Prezzo di vendita di un fascicolo	L. 7.350

Gazzetta Ufficiale su MICROFICHES - 1994
(Serie generale - Supplementi ordinari - Serie speciali)

Abbonamento annuo mediante 52 spedizioni settimanali raccomandate	L. 1.300.000
Vendita singola: per ogni microfiches fino a 96 pagine cadauna	L. 1.500
per ogni 96 pagine successive	L. 1.500
Spese per imballaggio e spedizione raccomandata	L. 4.000

N.B. — Le microfiches sono disponibili dal 1° gennaio 1983. — Per l'estero i suddetti prezzi sono aumentati del 30%

ALLA PARTE SECONDA - INSERZIONI

Abbonamento annuale	L. 336.000
Abbonamento semestrale	L. 205.000
Prezzo di vendita di un fascicolo, ogni 16 pagine o frazione	L. 1.450

I prezzi di vendita, in abbonamento ed a fascicoli separati, per l'estero, nonché quelli di vendita dei fascicoli delle annate arretrate, compresi i fascicoli dei supplementi ordinari e straordinari, sono raddoppiati.

L'importo degli abbonamenti deve essere versato sul c/c postale n. 387001 intestato all'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato. L'invio dei fascicoli disguidati, che devono essere richiesti all'Amministrazione entro 30 giorni dalla data di pubblicazione, è subordinato alla trasmissione di una fascetta del relativo abbonamento.

Per informazioni o prenotazioni rivolgersi all'Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - Piazza G. Verdi, 10 - 00100 ROMA
abbonamenti ☎ (06) 85082149/85082221 - vendita pubblicazioni ☎ (06) 85082150/85082276 - inserzioni ☎ (06) 85082145/85082189

L. 4.200